

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)**

На правах рукописи

Миннекаев Марат Нургаязович

**СТРУКТУРНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И
ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ ВАТЮ₃,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО
ОСАЖДЕНИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., проф. Неволин В.Н.

Москва 2014

Оглавление

Список сокращений	4
Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	9
1.1. Применение сегнетоэлектриков в устройствах памяти	9
1.2. Сегнетоэлектричество в сверхтонких пленках	18
1.3. Влияние экранирования и граничных эффектов	25
1.4. Магнитоэлектрические эффекты в структурах сегнетоэлектрик/ферромагнетик	29
Глава 2. Экспериментальные методы выращивания и исследования тонкопленочных сегнетоэлектриков	34
2.1. Импульсное лазерное осаждение	34
2.2. Микроскопия пьезоотклика	38
2.3. Резерфордовское обратное рассеяние	43
2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	47
2.5. Мессбауэровская спектроскопия	55
2.6. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	60
Глава 3. Создание структур на основе BaTiO_3 методом импульсного лазерного осаждения.....	64
3.1. Выращивание и исследование структур BaTiO_3/Fe	64
3.1.1. Процедура роста и структурные свойства систем BaTiO_3/Fe ..	64
3.1.2. Сегнетоэлектрические свойства пленок BaTiO_3 на подслое Fe... ..	68
3.1.3. Свойства границы раздела BaTiO_3/Fe	73
3.1.4. Электронная структура границы раздела BaTiO_3/Fe	77
3.2. Выращивание и исследование структур BaTiO_3/Pt	81
3.2.1. Процедура роста и структурные свойства систем BaTiO_3/Pt ...	83

3.2.2.	Сегнетоэлектрические свойства пленок BaTiO_3 на подслое Pt	87
3.2.3.	Электронная структура границы раздела BaTiO_3/Pt	91
3.2.4.	Влияние вакансий кислорода в слое BaTiO_3 на взаимное расположение зон в структуре Pt/BaTiO_3	92
Глава 4. Исследование электронных и транспортных свойств тонкопленочных структур на основе BaTiO_3		
4.1.	Измерение ширины запрещенной зоны тонкопленочного BaTiO_3 95	95
4.2.	Реализация прототипа ячейки памяти на основе сегнетоэлектрического туннельного перехода $\text{Cr}/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}$	100
4.2.1.	Исследование транспортных свойств.....	100
4.2.2.	Восстановление профиля потенциального барьера $\text{Cr}/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}$. Корреляция электронной структуры с транспортными свойствами.	104
Заключение		108
Список литературы		110

Список сокращений

АСМ	- атомно-силовая микроскопия
ВАХ	- вольт-амперная характеристика
ВЭРФЭС	- высокоэнергетичная рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ИЛО	- импульсное лазерное осаждение
КАИ	- Колмогорова-Аврами-Ишибаши теория
КМОП	- комплементарный металлоксидный полупроводник
МЗК	- метод зонда Кельвина
МИМ	- металл/изолятор/металл
МПО	- микроскопия пьезоотклика
МСКЭ	- мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов
ОСФМ	- оптическая спектрофотометрия
ПЭМ	- просвечивающая электронная микроскопия
РОР	- резерфордское обратное рассеяние
РФЭС	- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СХПЭЭ	- спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
СЭ	- сегнетоэлектрический
СЭМ	- сканирующая электронная микроскопия
СЭТП	- сегнетоэлектрический туннельный переход
ТЭС	- туннельное электросопротивление
ФМ	- ферромагнетик

Введение

Актуальность проблемы

Растущие потребности в быстродействии, емкости, энергоэффективности энергонезависимой памяти в электронике и мобильных устройствах диктуют поиск новых физических механизмов записи и хранения информации. На сегодняшний день известно и широко используется множество технологий реализации запоминающих устройств. В зависимости от технологии памяти используются требуемые оптические, электрические, магнитные свойства материалов. Вместе с тем, фундаментальные исследования в области физики конденсированного состояния, тонкопленочного материаловедения и физики наноструктур в последние годы открыли новые физические эффекты, позволяющие предложить принципиально новые механизмы для реализации запоминающих наноустройств, и снять физические ограничения на их масштабирование, быстродействие и энергопотребление. Для реализации новых физических концепций записи и хранения информации критически важен синтез новых материалов- часто существующих в слоях толщиной в несколько нанометров- и детальное исследование их свойств, в том числе, в многослойных структурах, что должно позволить их «функционализацию».

Исходя из общих физических законов, при переходе к наномасштабам начинают проявляться принципиально новые свойства, связанные с эффектами размерного квантования. Таким образом, совмещая функциональные свойства объемных материалов с особенностями наноразмерных образцов, можно создавать структуры с управляемыми характеристиками, которые можно в дальнейшем использовать для создания работоспособных устройств.

В частности, свойство сегнетоэлектриков сохранять остаточную электрическую поляризацию очевидно наталкивает на мысль о возможности использования их в качестве среды для хранения электронной информации.

Однако, реализация устройства памяти на основе сегнетоэлектрических (СЭ) материалов не так проста на практике. В первую очередь, коэрцитивные поля типичных сегнетоэлектриков составляют несколько кВ/см, что делает необходимым получение таких материалов в виде тонких пленок для того, чтобы они могли работать в реальных электронных устройствах, оперирующих, как правило, полями порядка единиц В/см. С другой стороны, согласно некоторым представлениям, сохранение спонтанной поляризации сегнетоэлектрика невозможно при достижении некоторого порогового значения толщины СЭ слоя.

Сохранение функциональных свойств сверхтонких СЭ пленок до недавнего времени не было подтверждено экспериментально. Между тем, именно такие сверхтонкие СЭ слои представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и с точки зрения возможных приложений, поскольку при достижении характерных квантовых размеров возникают физические эффекты принципиально новой природы, использование которых в тонкопленочных структурах может позволить создать устройства нового поколения.

Другой актуальной задачей в связи с развитием спинтроники, оперирующей магнитными свойствами материалов, является взаимное связывание и комбинация электронных и магнитных свойств материалов, что позволило бы использовать принципы спинтроники в традиционных электронных устройствах. Одной из поставленных проблем, в частности, является возможность управлять магнитными свойствами ферромагнитных (ФМ) материалов внешними электрическими, а не магнитными полями. Одно из перспективных решений этой задачи в настоящий момент является создание тонкопленочных структур ферромагнетик/сегнетоэлектрик, где функциональные свойства материалов взаимно влияют друг на друга на границе их раздела. Успешное решение этих задач открыло бы возможность создания многофункциональных устройств, управляемых как магнитными, так и электрическими полями.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось получение сверхтонких СЭ пленок титаната бария и металл-изолятор-металл (МИМ) структур на их основе методом импульсного лазерного осаждения и выяснение их структурных, оптических, транспортных свойств, а также электронных и химических свойств границ раздела металл-сегнетоэлектрик.

Научная новизна

- Разработана технология роста эпитаксиальных СЭ пленок BaTiO_3 на подслое Pt методом импульсного лазерного осаждения;
- Измерены значения ширины запрещенной зоны сверхтонких эпитаксиальных пленок BaTiO_3 в зависимости от их толщины;
- Исследована электронная и химическая структура границ раздела BaTiO_3 /металл (металл = Pt, Fe, Cr), определено взаимное расположение зон;
- Исследовано влияние термообработок в атмосфере кислорода на электронную структуру границы раздела BaTiO_3 /Pt. Предложена вакансионная модель, описывающая механизм влияния отжига в кислороде на электронную структуру границы раздела;
- Продемонстрирован эффект зависимости туннельного тока от направления поляризации СЭ слоя в туннельном переходе Cr/ BaTiO_3 /Pt;

На основании обозначенной цели диссертационной работы и с учетом полученных результатов сформулированы следующие **основные положения, выносимые на защиту:**

1. Методика роста методом импульсного лазерного осаждения эпитаксиальных пленок титаната бария, демонстрирующих СЭ свойства;
2. Особенности электронной структуры границ раздела BaTiO_3 /металл (металл = Pt, Fe, Cr). Обнаружен эффект влияния отжига в кислороде на электронную структуру границы раздела BaTiO_3 /Pt, предложена вакансионная модель, объясняющая такой эффект;

3. Значения ширины запрещенной зоны для сверхтонких эпитаксиальных пленок BaTiO_3 в зависимости от толщины пленки;

4. Эффект зависимости туннельного электросопротивления от направления поляризации СЭ слоя в структуре $\text{Cr/BaTiO}_3/\text{Pt}$.

Диссертация организована в следующем порядке:

В первой главе приведен литературный обзор результатов по исследованию свойств тонкопленочных сегнетоэлектриков, в том числе BaTiO_3 , опубликованных в ведущих российских и зарубежных изданиях. Рассмотрены основные концепции реализации запоминающего устройства на основе тонких пленок сегнетоэлектриков, а также проанализированы результаты экспериментальной реализации этих концепций.

Во второй главе описаны физические принципы основных экспериментальных методик, использовавшихся в рамках работы: импульсное лазерное осаждение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (лабораторная и высокоэнергетичная), оптическая спектрофотометрия, микроскопия пьезоотклика, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами, резерфордское обратное рассеяние, мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты по выращиванию и исследованию тонкопленочного BaTiO_3 . Описаны процедуры роста пленок BaTiO_3 методом импульсного лазерного осаждения, а также структурные и химические свойства таких пленок. В четвертой главе даны результаты измерения ширины запрещенной зоны BaTiO_3 в сверхтонких слоях, описаны методика и результаты исследования электронных свойств границ раздела $\text{BaTiO}_3/\text{металл}$ (металл = Fe, Pt, Cr). Описан прототип ячейки запоминающего устройства, реализованный на основе тонкопленочной структуры $\text{Cr/BaTiO}_3/\text{Pt}$.

В заключении подводятся итоги исследования, формулируются основные выводы работы.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Применение сегнетоэлектриков в устройствах памяти

Сегнетоэлектрические материалы, свойства которых были открыты в 1920 году [1], нашли применение в таких приложениях, как пьезоэлектрические преобразователи [2], [3], модуляторы лазерного излучения [4], [5], диэлектрические резонаторы и фильтры, линзовые антенны [6] и многое другое. С развитием возможностей роста тонких пленок, сегнетоэлектрики стали применяться при создании конденсаторов, настраиваемых фильтров, модуляторов, усилителей и других компонент для микроволновой техники [7], устройств памяти [8].

В последнее время возможность использования СЭ материалов в качестве устройств памяти цифровой информации привлекает все больше внимания в связи с приближением к предельным возможностям технологии Flash-памяти, доминирующей на данный момент. Идея того, что СЭ материалы могут быть использованы для хранения цифровой информации достаточно очевидна, однако не так проста в реализации. Первая проблема состоит в том, что типичные значения коэрцитивных полей составляют, как правило, ~ 1 кВ/см, что делает необходимым использование СЭ материалов в виде тонких пленок, чтобы они могли работать при достаточно низких напряжениях, характерных для электроники (современные кремниевые электронные компоненты оперируют при напряжениях < 5 В). С развитием современных технологий напыления тонких пленок, эта проблема была решена. Другим препятствием на пути развития СЭ памяти является вопрос надежности. По сравнению с другими технологиями записи информации (такими как Flash или магнитные жесткие диски), надежность использования СЭ материалов при записи информации остается под сомнением вследствие эффекта усталости СЭ материала, возникающей при многократном переключении поляризации и проявляющейся в деградации СЭ свойств материала. Над решением этой проблемы в настоящее время активно

работают. В настоящий момент имеются несколько подходов по реализации устройств памяти на основе сегнетоэлектрических материалов, некоторые из которых уже внедрены в производство.

Технология FeRAM

Одной из технологий, использующих СЭ материалы для записи и хранения цифровой информации, является технология FeRAM (или FRAM – ferroelectric random access memory) [9,10]. В основе ее лежит запись логических «0» и «1» путем поляризации СЭ слоя в конденсаторе в одном или другом направлении при помощи внешних электрических полей. Первая СЭ память, интегрированная в КМОП-устройство, была представлена в 1987 г. и была емкостью всего 256 бит. Массовое производство FeRAM-устройств началось с 1992 г. и постоянно развивалось, дойдя до отметки 64 Мбайт емкости и размера канала транзистора в 130 нм к 2003 г.

Наличие транзистора в ячейке памяти FeRAM необходимо для того, чтобы иметь возможность выбирать необходимую ячейку для перезаписи из массива ячеек. Существует несколько вариантов комбинации элементов ячейки FeRAM памяти, однако наиболее распространена транзисторно-конденсаторная ячейка 1Т-1С, использующая один транзистор и один СЭ конденсатор, очень близкая и похожая по структуре на традиционную DRAM (Рис. 1).

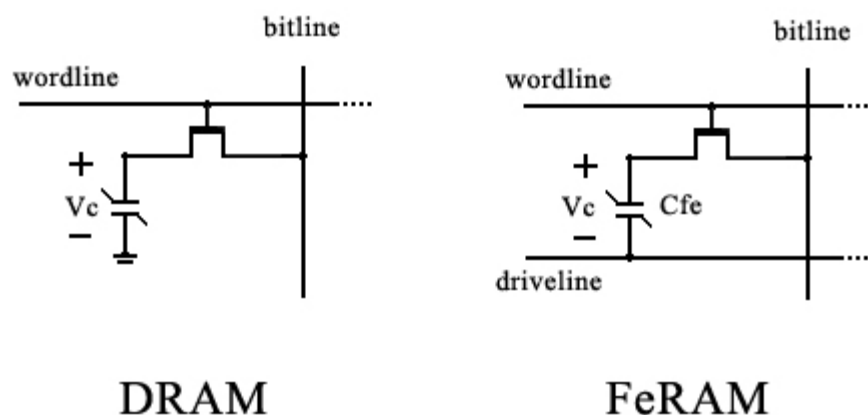


Рис. 1. Ячейки DRAM и FeRAM

Основное отличие FeRAM от DRAM заключается лишь в способе подключения ячейки к общей структуре: в DRAM одна из обкладок конденсатора заземлена, а в FeRAM она подключена к передающей линии (driveline). Для записи бинарной «1» в ячейку DRAM на линию данных (bitline) подается положительное напряжение, а на линию управления (wordline) подается сигнал, открывающий полевой транзистор, после чего конденсатор заряжается и ячейка принимает состояние «1». При записи бинарного «0» линия данных (bitline) заземляется, по линии управления подается сигнал, открывающий транзистор - конденсатор разряжается, ячейка в состоянии «0».

В случае FeRAM, для записи бинарной единицы на передающую линию подается положительное напряжение, линия данных (bitline) заземляется, по линии управления подается сигнал, открывающий транзистор - происходит отрицательная поляризация конденсатора - ячейка принимает значение «1». При записи «0», наоборот, на линию данных подается положительное напряжение, передающая линия заземляется, по линии управления подается сигнал, открывающий транзистор - происходит положительная поляризация конденсатора - ячейка принимает значение «0». Таким образом, различия в работе ячеек DRAM и FeRAM заключаются в том, что в FeRAM бинарным «1» и «0» соответствуют отрицательное и положительное значения поляризации, а не нулевой и единичный заряд конденсатора, как это происходит в случае с DRAM. Это, в свою очередь, является ключом к энергонезависимости сегнетоэлектрической памяти: поляризация сегнетоэлектрика способна храниться в ячейке достаточно долго, в то время как заряд с конденсатора быстро стекает и требует постоянного обновления.

Сегнетоэлектрические туннельные переходы

Другим перспективным подходом для использования СЭ материалов в качестве среды для записи информации является относительно новая концепция так называемого сегнетоэлектрического туннельного перехода (СТП) [11,12,13], основанная на эффекте туннелирования электронов через

сверхтонкий СЭ барьер и зависимости туннельного тока от направления поляризации сегнетоэлектрика (Рис. 2). На вид вольтамперной характеристики СТП в зависимости от направления поляризации СЭ барьера могут влиять такие явления, как пьезоэлектрические эффекты, граничные эффекты или экранирование [14].

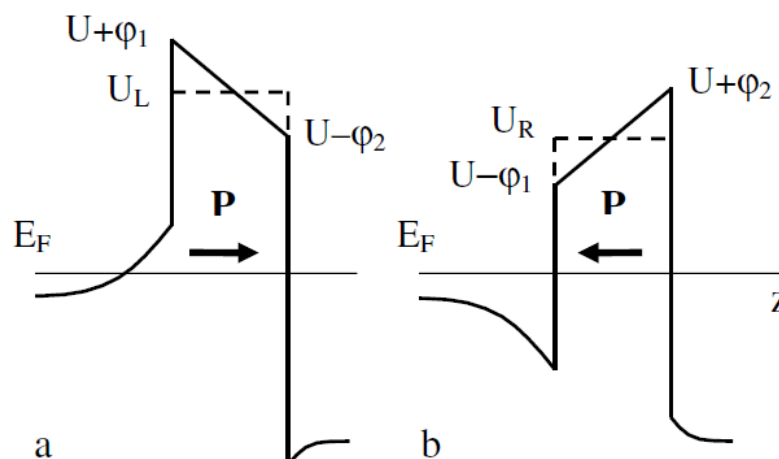


Рис. 2. Схематическое представление профиля потенциального барьера в структуре металл/сегнетоэлектрик/металл в зависимости от направления поляризации сегнетоэлектрика [12]

Вклад пьезоэлектрического эффекта заключается в следующем: до переключения направления поляризации ($V < V_{\text{коэрц}}$) пьезоэлектрический коэффициент d_{33}^* является отрицательным, т.к. приложенное поле $\mathbf{E}$ направлено противоположно поляризации $\mathbf{P}$. После переключения поляризации ($V > V_{\text{коэрц}}$) пьезоэлектрический коэффициент изменяет знак, что приводит к скачкообразному изменению толщины СЭ барьера на величину $\delta d = 2|d_{33}^*|V_{\text{коэрц}}$. Толщина СЭ барьера, таким образом, имеет гистерезис в зависимости от приложенного напряжения (Рис. 3). Туннельный ток, в свою очередь, зависит от толщины барьера, поэтому тоже скачкообразно изменяется при переключении поляризации сегнетоэлектрического барьера.

Другим фактором, влияющим на изменение величины туннельного тока при переполяризации является деполяризующее поле, возникающее в конденсаторе металл/сегнетоэлектрик/металл. Это поле создается поляризационными зарядами $\rho = \text{div } \mathbf{P}$ на границах сегнетоэлектрика. Даже

при наличии металлических электродов эти заряды компенсируются не полностью вследствие конечной длины экранирования металлов. Расчеты из

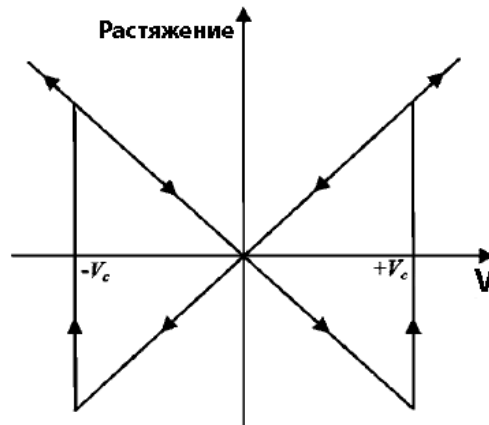


Рис. 3. Зависимость растяжения СЭ барьера в зависимости от приложенного напряжения

первых принципов показали, что внутри сегнетоэлектрического слоя электрическое поле практически одинаково в любой точке [15]. Кроме того, электрическое поле обратного направления присутствует в приграничном слое металла. Распределение электростатического потенциала в СТП с одинаковыми (симметричными) электродами в таком случае имеет вид, показанный на Рис. 4, а.

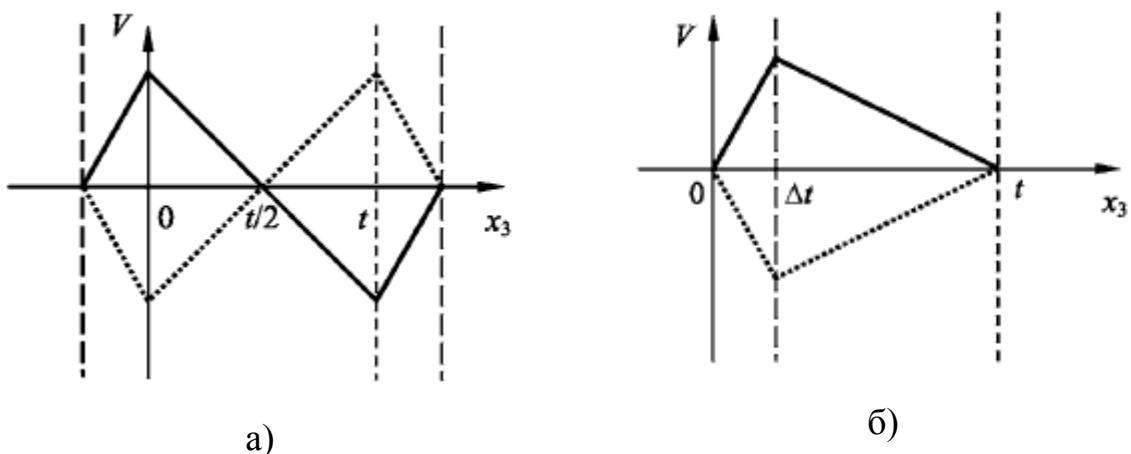


Рис. 4. Распределение электростатического потенциала в симметричном (а) и асимметричном (б) СТП металл/сегнетоэлектрик/металл для двух противоположных направлений поляризации сегнетоэлектрика. Наличие распределения потенциала в металле обусловлено конечным значением длины экранирования.

При переключении поляризации в случае симметричного СТП не меняется ни средняя высота барьера, ни наклон (форма) барьера. Таким образом, для симметричной системы металл/сегнетоэлектрик/металл эффект экранирования не будет влиять существенно на величину туннельного тока. Однако, в случае асимметрии металлов наблюдается другая ситуация. В случае, если один из металлов является плохим проводником, а второй идеальным, наблюдается распределение потенциала, показанное на Рис. 4, б. Подобное изменение распределения потенциала при переполяризации приводит к изменению средней высоты барьера (Рис. 2), и, соответственно, к величине туннельного тока через барьер. Таким образом, в случае асимметрии контактов в системе металл/сегнетоэлектрик/металл величина эффекта изменения туннельного электросопротивления при смене поляризации будет больше, чем в случае симметричной системы.

Теоретические основы данного эффекта известны науке достаточно хорошо, хотя до сих пор активно изучаются. Более сложной задачей оказывается экспериментальная реализация структуры, в которой наблюдался бы эффект туннельного электросопротивления.

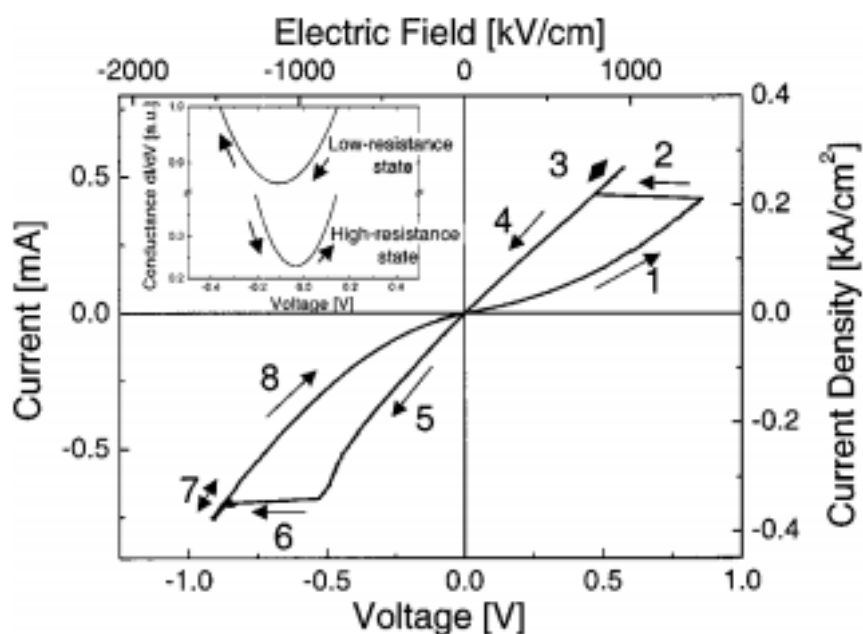


Рис. 5. ВАХ переключения структуры $\text{Pt/Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3(6 \text{ нм})/\text{SrRuO}_3$. На вставке указана дифференциальная проводимость dI/dV структуры в двух состояниях в зависимости от напряжения [16]

В работе [16] впервые было продемонстрировано переключение туннельной структуры металл/СЭ/металл в два состояния с различными проводимостями (Рис. 5). В качестве СЭ материалы авторы использовали $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, в качестве нижнего электрода - SrRuO_3 , и Pt – в качестве верхнего контакта. Толщина туннельного слоя $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ составляла $d = 6$ нм. Механизм переключения, однако, обсуждается, поскольку никаких данных о переполаризации СЭ слоя в процессе переключения между состояниями авторами не приводится.

Позже А. Груверман и др. в работе [17] продемонстрировали впервые непосредственно эффект переключения поляризации СЭ слоя BaTiO_3 толщиной 4.8 нм, сопровождающийся изменением туннельного сопротивления. В данном случае SrRuO_3 использовался в качестве нижнего контакта, а в качестве верхнего контакта был использован зонд атомно-силового микроскопа (АСМ). Различные области пленки BaTiO_3 (4.8 нм), выращенной на слое SrRuO_3 были поляризованы в различном направлении постоянным напряжением одной или другой полярности, подаваемым на зонд АСМ. После этого на той же области снималась карта распределения туннельного тока, которая свидетельствует о том, что величина туннельного тока отличается в областях с противоположным направлением поляризации (Рис. 6). Далее путем фитирования снятых ВАХ авторы вычисляют возможную высоту и форму потенциального барьера зонд/ BaTiO_3 / SrRuO_3 и изменение их при переключении поляризации.

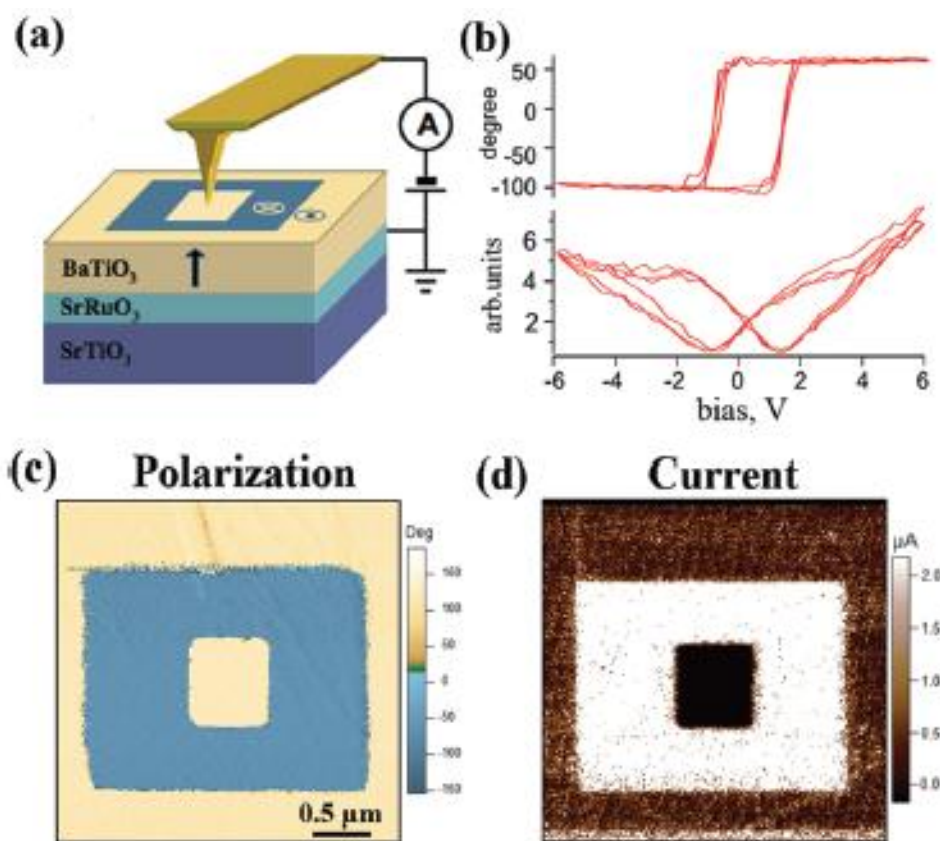


Рис. 6. а) Схема эксперимента; б) Кривые гистерезиса пленки BaTiO₃(4.8 нм) на SrRuO₃, снятый методом микроскопии пьезоотклика (МПО), (сверху – фаза, снизу – амплитуда колебаний кантилевера); в) Карта МПО поляризации поверхности образца (синяя область поляризована вниз, желтая - вверх); д) Карта распределения туннельного тока по поверхности образца, снятая на той же области, изображенной на (в). [17]

Похожие результаты наблюдали В. Гарсиа и др. на структурах BaTiO₃/La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃ в [18] (см. Рис. 7, а-і). Кроме того авторами было показано, что величина сопротивления и величина эффекта зависят экспоненциально от толщины туннельного СЭ слоя BaTiO₃, что подтверждает проводимость, обусловленную прямым тунеллированием электронов через барьер.

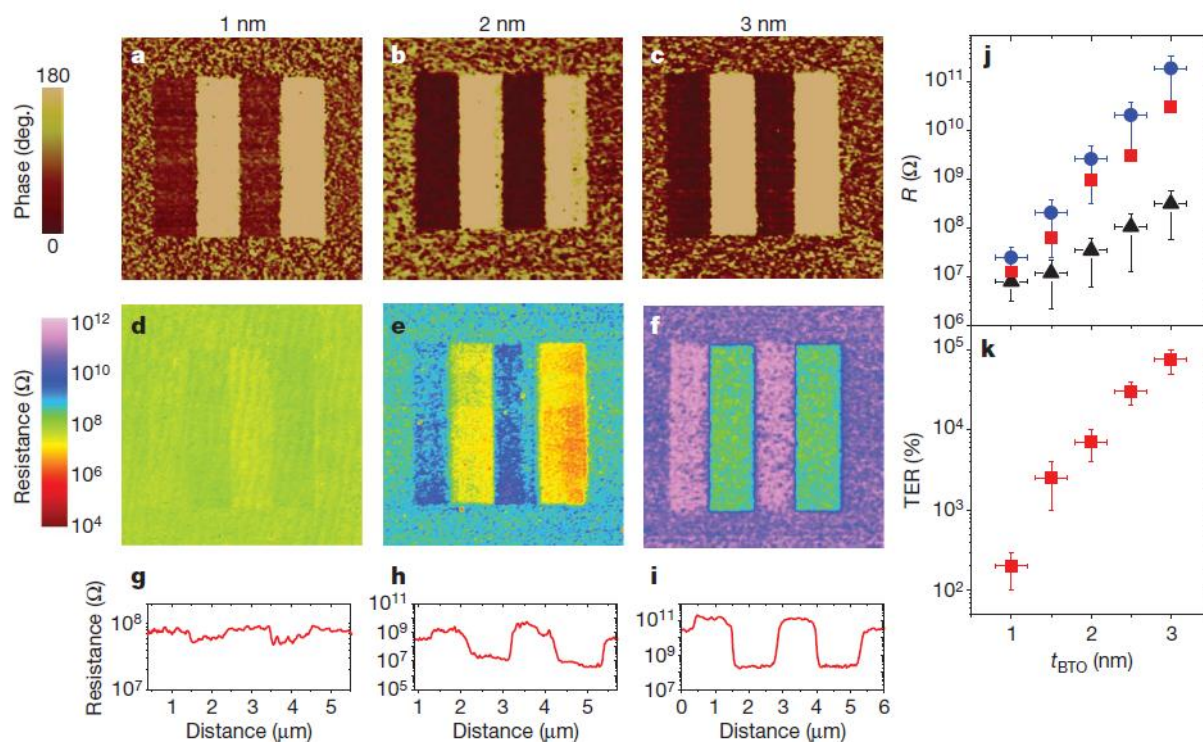


Рис. 7. МПО изображения фазы колебаний кантилевера (темные и светлые области поляризованы в противоположных направлениях) (а - с) и карта распределения сопротивления по поверхности (d - f), снятые на структурах $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ с различными толщинами слоя BaTiO_3 . Соответствующие профили сопротивления поляризованных областей (g – i). Зависимость сопротивления неполяризованной (красные квадраты), положительно поляризованной (черные треугольники) и отрицательно поляризованной областей (синие кружки) от толщины слоя BaTiO_3 (j). Зависимость величины эффекта $\text{TER} = (R_2 - R_1)/R_1 \cdot 100\%$ от толщины слоя BaTiO_3 (k).

Позже в других работах эффект зависимости туннельного сопротивления от направления поляризации СЭ слоя был продемонстрирован для структур $\text{Co}/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [19], $\text{Ag}/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ [20], $\text{Co}/\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [21], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [22] и др. Таким образом, экспериментальная реализация концепции СЭТП на различных комбинациях материалов активно осуществляется в последнее время. Стоит отметить, что все статьи по экспериментальным наблюдениям эффекта туннельного электросопротивления относятся к 2009-2013 гг.

Стоит отметить, также, что во всех вышеперечисленных и большинстве других работах по росту и исследованию тонкопленочных оксидных СЭ материалов со структурой перовскита, таких как BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{BaSr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ и прочих, в качестве нижнего электрода используются сложные оксиды, такие как SrRuO_3 , $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, легированный SrTiO_3 и др. Связано это с тем, что рост кислородосодержащих СЭ пленок лучше производить в атмосфере кислорода либо с последующим отжигом в кислороде, что невозможно без влияния на границу раздела металл/СЭ при использовании простых металлов. Таким образом использование оксидных материалов в качестве нижнего электрода диктуется необходимостью формирования качественной границы металл/СЭ.

В данной работе, однако, была поставлена задача исследования возможности использования новых комбинаций материалов СЭ/металл. В качестве СЭ материала был выбран классический сегнетоэлектрик BaTiO_3 с высокой температурой Кюри ($T = 120^\circ\text{C}$), свойства которого хорошо известны. В качестве металлов для нижнего электрода были использованы Fe и Pt, как материалы с параметрами решеток близкими к параметру решетки BaTiO_3 . Возможность использования ферромагнитного Fe в качестве нижнего электрода представляет особый интерес с точки зрения возможных магнитоэлектрических эффектов в структуре ФМ/СЭ (подробнее см. в Разделе 1.4). Для структуры же BaTiO_3/Pt теоретически было предсказано усиление эффекта туннельного электросопротивления за счет взаимодействия на границе простой металл/оксид [23].

1.2. Сегнетоэлектричество в сверхтонких пленках

Интеграция сегнетоэлектрических материалов в устройства микроэлектроники требует порой функционирования таких материалов в виде сверхтонких пленок толщиной порядка 1-10 нм. Влияние размерных эффектов, как известно, приводит к существенному изменению характеристик материалов, исчезновению одних свойств и возникновению

новых. Так, в ферромагнетиках наблюдается существенное уменьшение температуры Кюри для сверхтонких ферромагнитных слоев [24] [25], анизотропия формы и зависимость значений коэрцитивных магнитных полей от толщины [26], явление суперпарамагнетизма для низкоразмерных магнитных частиц [27]. В связи с этим встает вопрос, сохраняют ли сегнетоэлектрики свои свойства в полной мере при переходе к масштабам пленок толщиной 1-10 нм?

Само явление спонтанной электрической поляризации в отсутствие внешних полей обусловлено строением кристаллической решетки сегнетоэлектрических материалов, а именно отсутствием центра инверсии, т.е. присущей асимметрией расположения атомов в элементарной ячейке материала. На Рис. 8 показана элементарная ячейка BaTiO_3 (характерная для всех перовскитов), имеющая асимметрию, обусловленную двумя стабильными положениями атома Ti в тетрагональной ячейке BaTiO_3 . Благодаря этому, суммарный дипольный момент ионов O^{2-} , Ti^{4+} , Ba^{2+} отличается от нуля и может иметь два противоположных направления в зависимости от положения атома титана в ячейке.

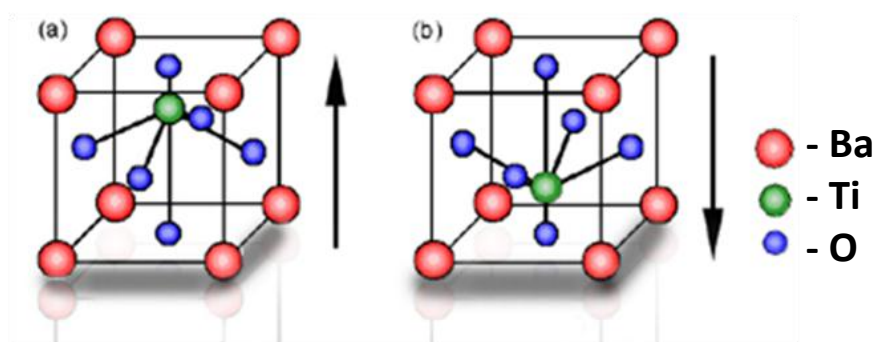


Рис. 8. Элементарная ячейка титаната бария. Атом Ti имеет два стабильных положения в решетке, что обуславливает различную поляризацию

В объемном BaTiO_3 такая структура ячейки сохраняется при температурах ниже $T = 120^\circ\text{C}$, называемой температурой Кюри сегнетоэлектрика. При температуре выше температуры Кюри, происходит структурный фазовый переход: элементарная ячейка перестает быть

тетрагональной и становится кубической, в результате чего пропадает спонтанная поляризация.

В ходе ранних экспериментальных исследований микро- и наноразмерных кристаллитов сегнетоэлектрических материалов было обнаружено влияние размеров частиц на температуру Кюри [28,29,30,31,32]. В данных работах частицы сегнетоэлектриков получались при помощи золь-гель процесса или механического измельчения, а фазовый переход фиксировался методами комбинационного рассеяния света или рентгеновской дифрактометрии. Результаты этих исследований показали, что для таких сегнетоэлектрических материалов, как NaNO_2 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, PbTiO_3 , BaTiO_3 , KNbO_3 , температура фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик снижается при уменьшении размера частиц. При этом при достижении определенных размеров сегнетоэлектрической частицы температура Кюри спадает чрезвычайно резко до низких температур. Размеры частиц различных сегнетоэлектриков при которых резко снижается температура Кюри, были приняты за критические размеры исчезновения сегнетоэлектрического эффекта. Типичные значения критических размеров для перечисленных выше сегнетоэлектриков были определены как $\sim 10\text{-}100$ нм.

В работе [33] 1994 г. была предложена теоретическая модель на основе феноменологической теории Ландау в применении к сферическим частицам сегнетоэлектрика. На основании данной модели авторы предсказывают значения критических размеров для сферических частиц BaTiO_3 и PbTiO_3 , равные 44 нм и 13.8 нм соответственно. Полученные расчетные значения температуры Кюри для частиц BaTiO_3 и PbTiO_3 размером 10-1000 нм хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными другими авторами (Рис. 9), что увеличивает доверие к полученным результатам и теоретической модели.

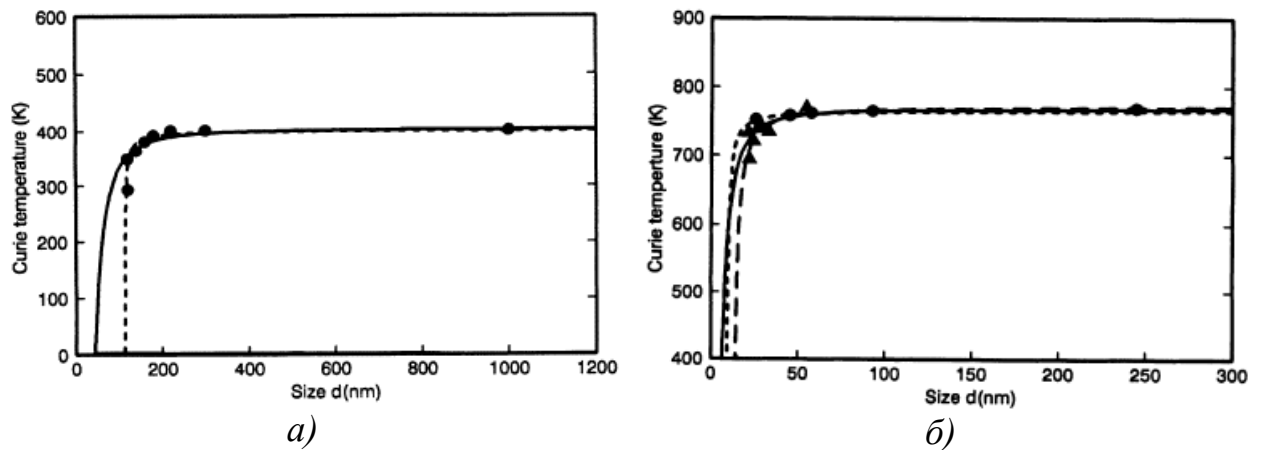


Рис. 9. а) Зависимость температуры Кюри сферической частицы BaTiO₃ в зависимости от диаметра частицы: теоретический расчет (сплошная линия) и экспериментальные значения (круги и пунктирная линия), полученные в [32]; б) Зависимость температуры Кюри сферической частицы PbTiO₃ в зависимости от диаметра частицы: теоретический расчет (сплошная линия) и экспериментальные значения, полученные в [29] (треугольники и длинный пунктир) и в [30] (круги и короткий пунктир).

Таким образом, согласно результатам, полученным для сегнетоэлектрических порошков, характерные величины критических размеров для большинства сегнетоэлектриков было принято считать ~10-100 нм. Однако экспериментальные данные, полученные позднее для тонкопленочных сегнетоэлектриков, показали, что критические размеры в тонких пленках сильно отличаются. Так в работе [34] 1998 г. Т. Maruyama и др. сообщалось о сегнетоэлектрическом отклике, обнаруженном при комнатных температурах в пленке PbZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃, выращенной эпитаксиально на структуре SrRuO₃(100 nm)/BaTiO₃(15 nm)/ZrO₂(10 nm)/(100)Si методом реактивного распыления. Авторы отмечали возможность создания локально переполяризованных иглой АСМ областей с латеральными размерами до 24 нм, которые являются стабильными во времени.

Годом позже Т. Tybel и соавторы в работе [35] сообщают о наблюдении сегнетоэлектрического отклика в пленках Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ толщиной от 4 до 80 нм, выращенных магнетронным распылением на легированных проводящих

подложках $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$. Сегнетоэлектрические свойства тонких пленок в данном эксперименте изучались методами электро-силовой микроскопии (ЭСМ) и микроскопии пьезоотклика (МПО). Авторами было показано, что в пленках $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ толщиной 4 нм, сегнетоэлектрический отклик локально переполяризованной области сохраняется в течение ~ 140 часов (Рис. 10,в).

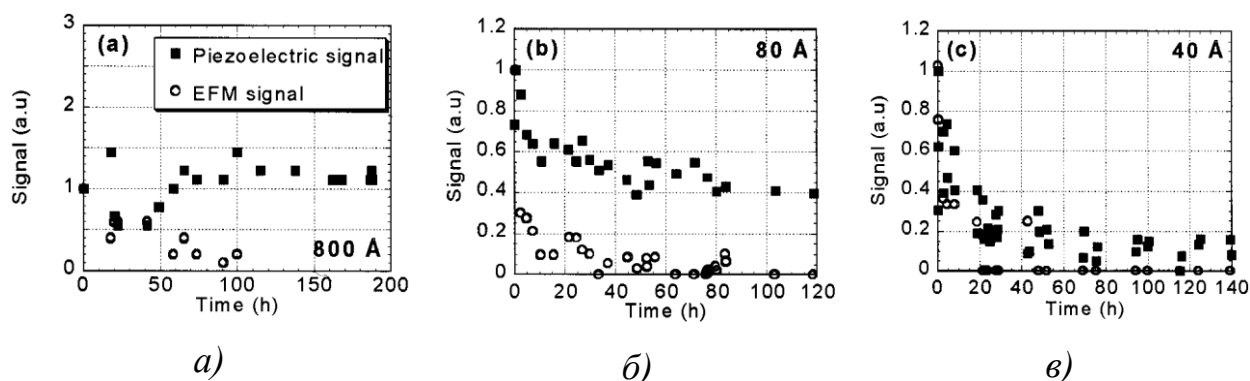


Рис. 10. Зависимость ЭСМ (белые круги) и МПО (черные квадраты) сигналов, снятых на пленках $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ толщиной 800Å (а), 80Å(б) и 40Å(в) от времени [35]

В 2002-2004 гг. группой авторов во главе с Штрейффером и Стефенсоном были опубликованы результаты наблюдения сегнетоэлектрического упорядочения при комнатных температурах пленок PbTiO_3 толщиной до 1.2-1.6 нм (3-4 элементарные ячейки), выращенных на подложках SrTiO_3 [36,37].

При исследовании других классов материалов, таких, как например сополимера $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$ (сополимер поливинилиденфторида и трифторэтилена), состоящего из цепочек $-(\text{CF}_2\text{--CH}_2)_x\text{--}(\text{CF}_2\text{--CHF})_{1-x}\text{--}_n$, были обнаружены сегнетоэлектрические свойства при толщинах полимера всего в два монослоя (0.5 нм) [38]. В этом случае для получения тонкопленочного полимерного сегнетоэлектрика использовался метод Ленгмюра-Блоджетта [39], заключающийся в высаживании пленок с границы раздела газ-жидкость на поверхность твердой подложки.

Таким образом, результаты экспериментов по выращиванию и исследованию сверхтонких сегнетоэлектрических материалов ясно показали, что пределы толщин пленок, которые были установлены ранними теоретическими расчетами, можно преодолеть.

Теоретические модели, предложенные ранее, были усовершенствованы, с учетом характерных особенностей тонкопленочных сегнетоэлектриков. Теоретические работы, основанные на подходе Гинзбурга-Ландау [40], применении эффективного гамильтониана [41] и на вычислениях из первых принципов [42] показали, что в сегнетоэлектрических перовскитах вида ABO_3 сегнетоэлектрические эффекты могут наблюдаться при толщинах пленок в несколько элементарных ячеек. В работе [15] для рассматриваемой системы $SrRuO_3/BaTiO_3/SrRuO_3$ из первых принципов выводится минимальная толщина $d=24 \text{ \AA}$ (6 элементарных ячеек) для слоя $BaTiO_3$, при которой в такой системе появляется спонтанная электрическая поляризация. В качестве причин, которые отличают тонкопленочные сегнетоэлектрики от гранулированных, называются поверхностные эффекты, условия на границах раздела металл-сегнетоэлектрик [23], сжимающие напряжения пленок сегнетоэлектрика [43,44,45,46].

Сжимающие напряжения в пленке, как было показано, могут приводить к значительным увеличениям величины спонтанной поляризации (Рис. 11), а также температуры Кюри (Рис. 12) тонких пленок по сравнению с объемными материалами. Деформационная инженерия открывает большие возможности для создания искусственно созданных сверхрешеток и тонких пленок сегнетоэлектриков со свойствами, отличными от свойств объемных сегнетоэлектриков. Изменение свойств сегнетоэлектриков вследствие деформаций имеет теоретическое обоснование в теории Гинзбурга-Ландау [47], которая предсказывает изменение температуры фазового перехода и возникновение новых фаз в зависимости от сжимающих напряжений, которые воздействуют на СЭ материал.

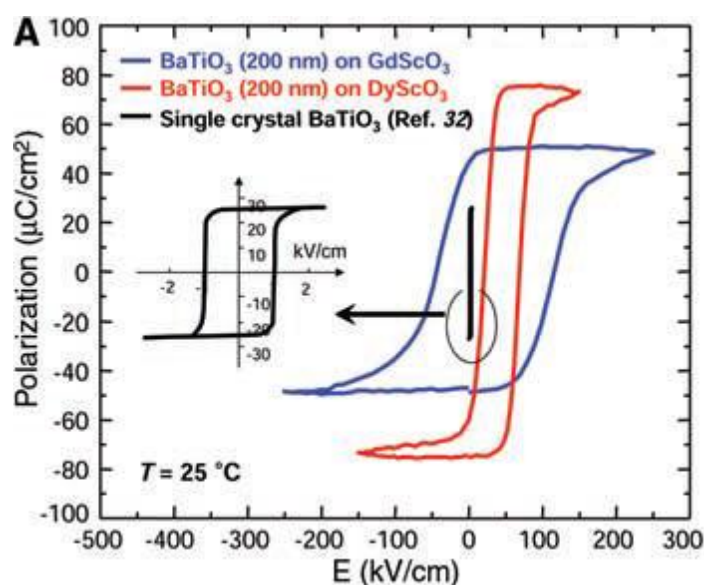


Рис. 11. Изменение величины поляризации в BaTiO_3 , полученное при эпитаксиальном выращивании на подложках GdScO_3 и DyScO_3 [44]

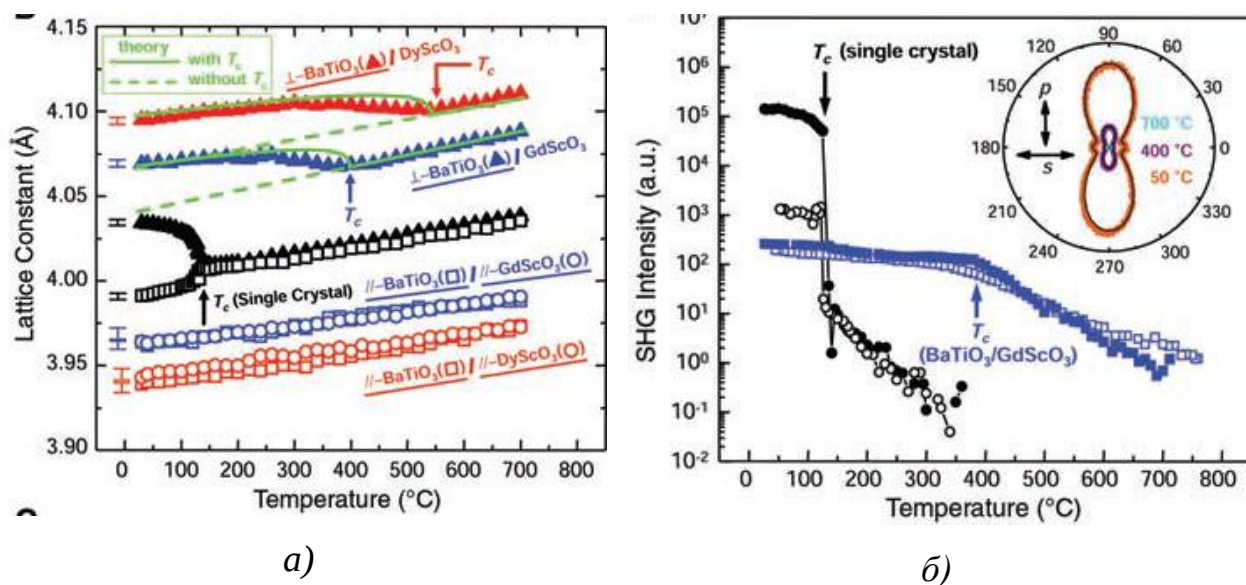


Рис. 12. а) Параметр решетки в направлении перпендикуляра к поверхности пленки BaTiO_3 , выращенной эпитаксиально на различных подложках. Черным показаны параметры решетки a и c объемного монокристалла BaTiO_3 . б) Сигнал генерации второй гармоники для монокристалла BaTiO_3 и пленки BaTiO_3 , выращенной эпитаксиально на подложке GdScO_3 [44]

Помимо изменения остаточной поляризации и температур фазовых переходов, одним из наиболее важных параметров, существенно меняющихся при уменьшении толщины образца является коэрцитивное поле. Полуэмпирический закон зависимости коэрцитивного поля от толщины

сегнетоэлектрика $E_c \sim d^{-2/3}$ [48,49], предложенный достаточно давно, успешно описывает поведение тонких СЭ пленок. Вывод этого закона недавно был предложен в работе [50]. Измеренные в работе [51] коэрцитивные поля для тонких пленок $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ хорошо описываются законом $d^{-2/3}$.

Стоит отметить, что в случае, когда деполяризующее поле превышает коэрцитивное поле, основное состояние будет полидоменным. С учетом этого, понятие критической толщины СЭ пленки иногда имеет другой смысл в связи с возникновением многодоменного состояния.

Таким образом, из приведенных в данном разделе результатов, описанных в литературных источниках, стоит сделать вывод, что СЭ свойства материалов могут сохраняться при толщинах вплоть до единиц нм. Одним из ключевых факторов, позволяющих сохранить СЭ свойства материала в сверхтонких пленках является напряжение решетки СЭ материала, что может быть достигнуто, например, при помощи напряжений, создаваемых при эпитаксиальном росте пленок. В частности для титаната бария, как следует из работ [43,44,45], сжимающие напряжения увеличивают величину спонтанной поляризации и понижают температуру Кюри. Таким образом, для получения качественных тонких пленок BaTiO_3 , демонстрирующих СЭ свойства при толщинах ~ 1 нм, необходимых для реализации концепции СЭ туннельного перехода (см. подробнее в Разделе 1.1), необходимым условием является получение эпитаксиальных структур $\text{BaTiO}_3/\text{металл}$, где слой BaTiO_3 находился бы в напряженном состоянии, т.е. сжат в направлении плоскости пленки.

1.3. Влияние экранирования и граничных эффектов

Помимо внутренних свойств тонких и сверхтонких пленок не стоит забывать о влиянии внешних факторов на наблюдение СЭ свойств, а также таких факторов, как «мертвые» (т.е. нефункциональные/ несегнетоэлектрические вследствие различных эффектов) приповерхностные

слои, границы зерен, кислородные вакансии, которые существенно влияют на поведение СЭ пленок.

Необходимо учитывать возможность наличия поверхностного слоя со свойствами, сильно отличными от свойств объема пленки. Идея существования такого слоя была предложена Кенцигом в 1955 г. [52,53] и объясняется наличием пространственного заряда вблизи поверхности сегнетоэлектрика. Как правило, этот внешний заряд обусловлен кислородными вакансиями. Наличие вакансий кислорода в поверхностных слоях и перераспределение их при многократном переключении поляризации считается причиной «усталости» СЭ пленок, приводящей к деградации СЭ свойств.

Поверхностный «мертвый слой» [54] сегнетоэлектрика может возникать в результате многих причин, в том числе наличия вакансий кислорода. Наличие «мертвого слоя» может не только влиять на результаты измерения СЭ свойств пленок, но и полностью подавлять сегнетоэлектричество.

Направление поляризации СЭ слоя может влиять на химическое состояние поверхностного слоя. Однако, более интересно то, что, наоборот, химическое состояние поверхности может влиять на состояние поляризации сегнетоэлектрика. В недавних работах [55,56] было показано, как монослой ионов на поверхности СЭ пленки PbTiO_3 может влиять на направление поляризации пленки: при отжиге пленки в атмосфере кислорода различного давления химическое окружение поверхности в виде адсорбированных ионов создает деполяризующее поле, изменяющее направление поляризации пленки (Рис. 13). В указанных работах подобный эффект использовался для управления направлением поляризации пленки на макроскопических площадях. Однако этот же эффект имеет негативные последствия, такие как наличие постоянного внешнего поля, создаваемого например адсорбатами на поверхности пленки, которое постоянно стремится переполаризовать СЭ пленку только в одно из направлений.

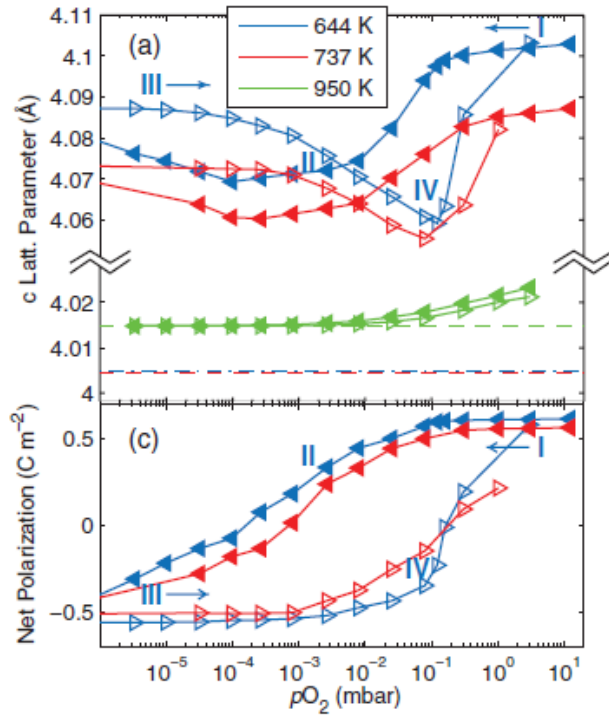


Рис. 13. Гистерезис параметра решетки (a) и спонтанной поляризации (c) в зависимости от давления кислорода при отжиге для пленки $\text{PbTiO}_3(10 \text{ нм})$ [55]

Кроме того, «мертвый слой» в приповерхностной области может возникать вследствие бомбардировки поверхности СЭ пленки ионами металла при напылении верхнего электрода. Само наличие электрода также влияет на экранирование внутреннего поля сегнетоэлектрика, что сказывается на наблюдаемых СЭ свойствах. В идеальном СЭ конденсаторе, пластины которого являются идеальными металлами, экранирующие заряды локализуются непосредственно на границе раздела металл/сегнетоэлектрик, экранируя таким образом полностью поверхностный заряд внутренней поляризации сегнетоэлектрика (Рис. 14). Однако в реальных электродах компенсация внутренних зарядов сегнетоэлектрика происходит не полностью: экранирующие заряды в металле локализуются не вплотную к границе раздела, а распределяются на расстоянии так называемой длины экранирования. Пространственное распределение заряда создает диполи на границах раздела, что приводит к падению напряжения

$$\Delta V = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\epsilon_0} P \quad (1)$$

на каждой из границ раздела металл/сегнетоэлектрик.

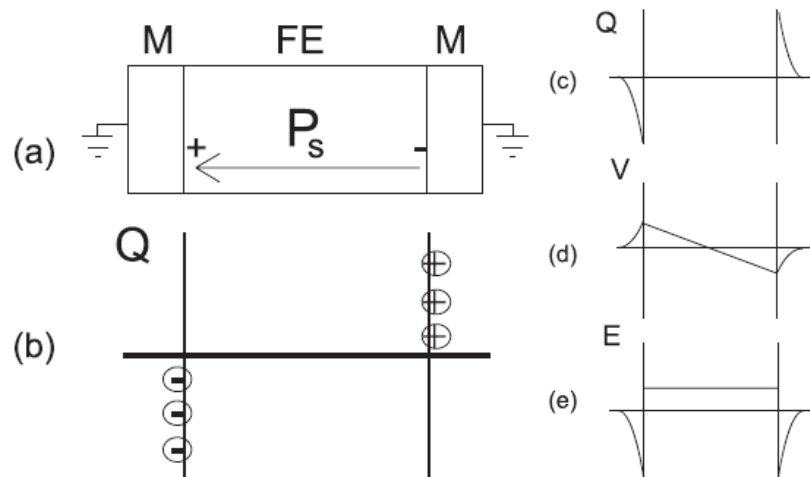


Рис. 14. а) Схема короткозамкнутого конденсатора металл/СЭ/металл с поляризованным слоем СЭ; б) Распределение экранирующих зарядов для случая идеально проводящих электродов; с, d, e – Распределение зарядов (с), напряжения (d) и электрического поля (e) для случая реальных электродов. Пленка считается идеальным изолятором [57]

Таким образом, в пленке возникает поле деполяризации, равное при симметричной структуре электродов

$$E_d = -2 \frac{\Delta V}{d} = -2 \frac{\lambda_{eff}}{d \epsilon_0} P, \quad (2)$$

где d – толщина пленки, λ_{eff} – эффективная длина экранирования системы. Для идеального металла длина экранирования стремится к нулю, что соответствует случаю локализации экранирующих зарядов непосредственно на границе раздела.

Как следует из формулы (2), поле деполяризации возрастает по мере уменьшения толщины пленки и, начиная с какой-то критической толщины, полностью подавляет сегнетоэлектричество.

Таким образом, из данной главы следует вывод о том, что на СЭ свойства тонких пленок влияет множество параметров, среди которых граничные эффекты на границах раздела СЭ/электрод, а также наличие/отсутствие вакансий кислорода в слое сегнетоэлектрика. Для титаната бария влияние данных эффектов описано частично в упомянутых в

главе работах, однако для используемых в настоящей диссертационной работе комбинаций материалов BaTiO_3 /металл (металл: Pt, Fe, Cr) до сих пор нет полных данных. Поэтому в рамках данной работы была поставлена задача охарактеризовать свойств границ раздела BaTiO_3 /металл для упомянутых металлов, в частности химическое, морфологическое состояние и электронную структуру границ раздела, а также исследовать влияние вакансий кислорода в слое BaTiO_3 на свойства структур BaTiO_3 /металл.

1.4. Магнитоэлектрические эффекты в структурах сегнетоэлектрик/ферромагнетик

В настоящее время одной из преград, препятствующих развитию спинтронных запоминающих устройств, является необходимость протекания токов большой величины для записи информации с использованием эффекта изменения направления намагниченности. Одним из путей решения этой проблемы является использование магнитоэлектрических материалов, в которых приложенное электрическое поле может менять намагниченность.

Материалы, демонстрирующие одновременно наличие и связанность как сегнетоэлектрических, так и магнитных свойств представляют большой интерес с точки зрения возможности использования их в приложениях спинтроники. Поиск и исследование таких магнитоэлектрических материалов, обладающих одновременно и сегнетоэлектрическими, и ферромагнитными характеристиками позволило бы использовать либо магнитные, либо электрические поля для управления соответственно электрическими и магнитными свойствами [58,59]. Возможность переключения ферромагнитных параметров внешними электрическими полями, например, была бы крайне полезна при создании следующего поколения устройств спинтроники.

Имеется два подхода к решению задачи поиска таких материалов: 1) поиск природных однофазных мультиферроиков, обладающих как

сегнетоэлектрическими, так и ферромагнитными свойствами; 2) комбинация двух материалов - сегнетоэлектрика (СЭ) и ферромагнетика (ФМ) - в структурах СЭ/ФМ, где магнитоэлектрическое взаимодействие проявляется на границе раздела материалов. Недостатком первого подхода является большая редкость и ограниченность условий применения истинных мультиферроиков. Количество материалов, в которых наблюдается такое взаимодействие, очень ограничено, и их температура Кюри невелика.

Более перспективным является использование двухфазных систем, магнитоэлектрическое взаимодействие в которых реализуется косвенно через механические напряжения между двумя материалами, такими как пьезомагнетик (магнитострикционный материал) и пьезоэлектрик (электрострикционный материал). При таком подходе каждый из двух материалов может быть независимо подобран таким образом, чтобы его температура Кюри была выше комнатной.

Для наличия эффекта необходим прочный контакт между двумя фазами, который может быть достигнут при эпитаксиальном росте пленок. Многие перовскитоподобные материалы могут быть широко использованы для создания таких двухфазных систем. Однако из-за их химической и структурной сложности точного представления о природе взаимодействия СЭ и ФМ свойств до сих пор до конца не получено.

Система BaTiO_3/Fe является одной из таких систем СЭ/ФМ, для которой предсказано наличие магнитоэлектрического эффекта на границе раздела [60,61]. Экспериментальные результаты, опубликованные в доступных литературных источниках, подтверждают наличие магнитоэлектрического взаимодействия на границе раздела BaTiO_3/Fe . Так в статье 2007 г. С. Саху и др. [62] показан эффект влияния структурного фазового перехода монокристалла BaTiO_3 при изменении температуры на магнитные свойства слоя железа толщиной 10 нм, выращенного на кристалле BaTiO_3 . Намагниченность слоя железа, выращенного эпитаксиально на монокристалле BaTiO_3 в данном случае изменялась при изменении

температуры (Рис. 15) вследствие структурных фазовых переходов монокристалла BaTiO_3 : ячейка BaTiO_3 переходит из кубической в тетрагональную при охлаждении до $T = 393 \text{ K}$, далее в орторомбическую при $T = 278 \text{ K}$, далее в ромбоэдрическую при $T = 190 \text{ K}$.

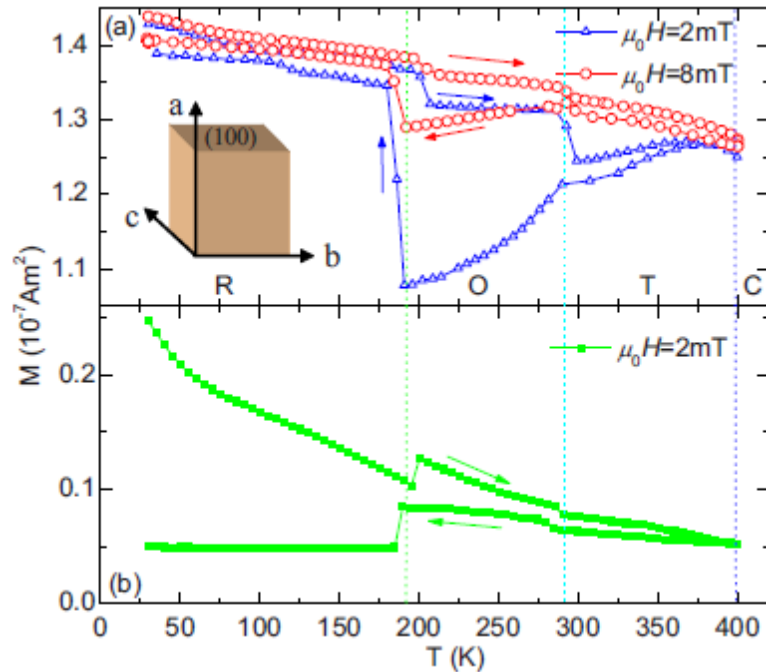


Рис. 15. а) Изменение намагниченности $M_{\parallel}$ слоя Fe, выращенного эпитаксиально на монокристалле BaTiO_3 , вдоль плоскости пленки при изменении температуры в магнитном поле $\mu_0 H = 2$ и 8 мТ . Буквами R, O, T, C обозначены ромбоэдрическая, орторомбическая, тетрагональная и кубическая структура ячейки BaTiO_3 для данного диапазона температур; б) Изменение перпендикулярной составляющей $M_{\perp}$ намагниченности пленки Fe на BaTiO_3 при изменении температуры в поле $\mu_0 H = 2 \text{ мТ}$. [62]

В работе [63] продемонстрирован эффект зависимости петли гистерезиса намагниченности 30-нанометрового слоя Fe, выращенного на кристалле BaTiO_3 , от направления внешнего электрического поля (Рис. 16).

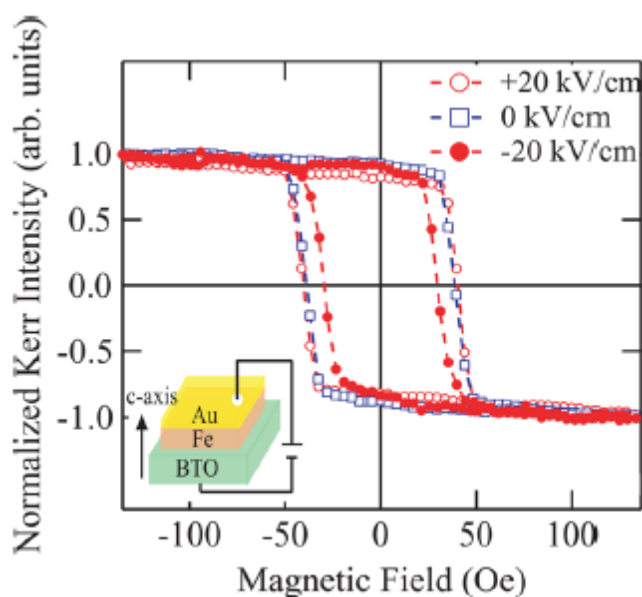


Рис. 16. Нормированные петли гистерезиса гетероструктуры Fe/BaTiO₃, снятые методом магнито-оптического эффекта Керра, при температуре $T = 150$ K для различных электрических полей. [63]

В данной работе показано, как коэрцитивное магнитное поле слоя Fe, выращенного также на монокристалле BaTiO₃ изменяется при изменении электрического поля, прикладываемого к монокристаллу BaTiO₃ при $T = 150$ K. Авторы объясняют эффект также изменениями в кристаллической решетке BaTiO₃, вызываемыми электрическим полем вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта.

Другими авторами совсем недавно были продемонстрированы экспериментальные результаты по управлению спиновой поляризацией тока в тонкопленочных структурах Fe/BaTiO₃/La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃ путем изменения направления поляризации тонкого слоя BaTiO₃ [64]. Авторами был реализован магнетоэлектрический туннельный переход Fe/BaTiO₃(1.2 нм)/La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃, где при низких температурах $T = 10 - 50$ K было реализовано 4 состояния: с двумя противоположными направлениями поляризации слоя BaTiO₃ и двумя параллельными и антипараллельными состояниями намагниченности ферромагнитных электродов Fe и La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃

Таким образом, система BaTiO_3/Fe является крайне перспективной и представляющий интерес для исследований. Поскольку на проявление магнитоэлектрических эффектов в структурах СЭ/ФМ сильно влияют свойства границ раздела, такие как, например, химическое состояние металла вблизи границы раздела, в рамках данной работы были проведены эксперименты по исследованию химических и электронных свойств границы раздела структур BaTiO_3/Fe , выращенных методом ИЛО.

Глава 2. Экспериментальные методы выращивания и исследования тонкопленочных сегнетоэлектриков

2.1. Импульсное лазерное осаждение

Среди множества методов роста тонкопленочных структур для исследовательских задач метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) является одним из наиболее универсальных и широко применяемых. Сильными преимуществами ИЛО являются гибкость в выборе материалов для осаждения, возможность регулировки и контроля многих параметров роста (скорость осаждения, давление в камере, температура подложки, выбор реактивных сред осаждения), энергетический спектр потока частиц, конденсируемых на подложке.

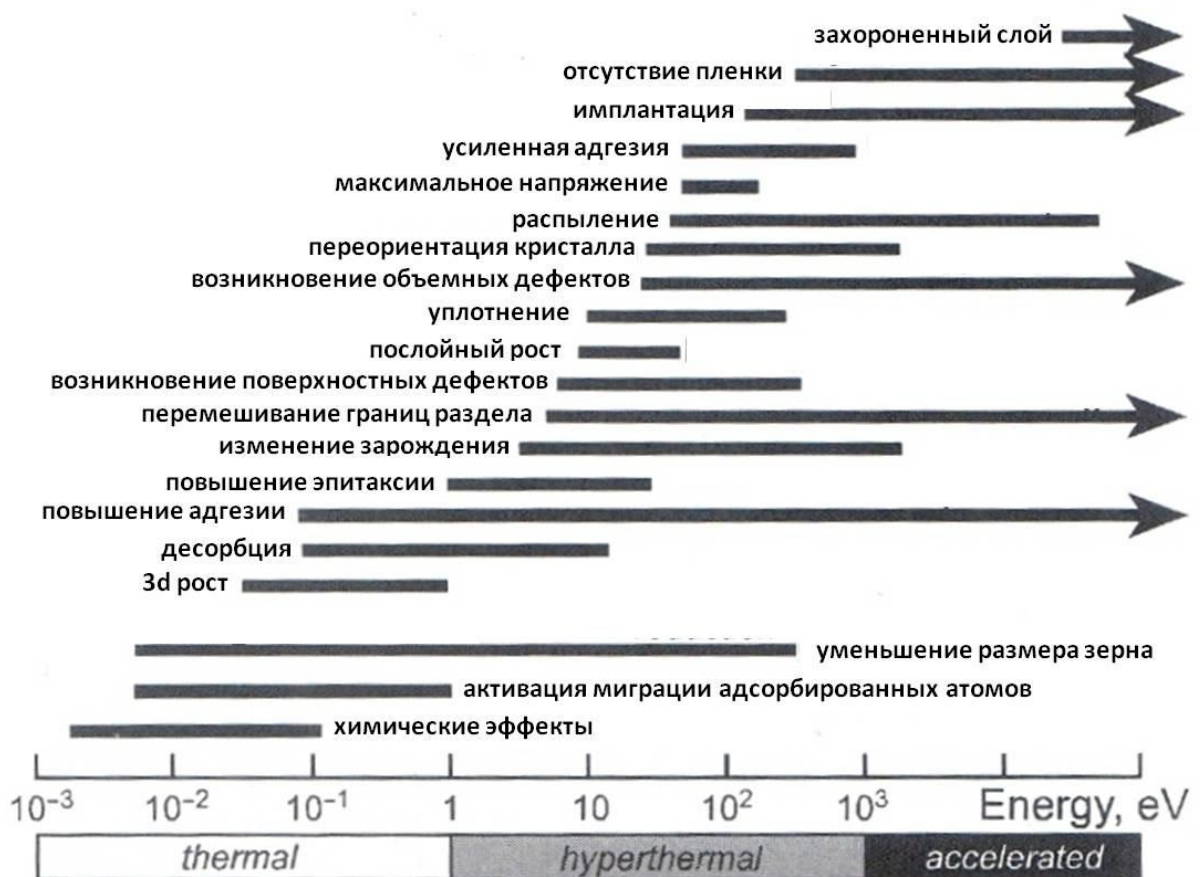


Рис. 17. Взаимодействия частицы/твердое тело в зависимости энергии частиц [65]

На Рис. 17 показаны возможные взаимодействия направленного потока частиц вещества с поверхностью твердого тела в зависимости от энергии частиц. ИЛО обеспечивает поток частиц в диапазоне $0 - 10^2$ эВ, что покрывает диапазоны энергий процессов послойного роста пленки и эпитаксиального роста, что позволяет получать тонкопленочные образцы высокого качества (эпитаксиальные пленки при соответствии параметров решеток осаждаемого материала и подложки, высокая адгезия без повреждения поверхности подложки и перемешивания слоев).

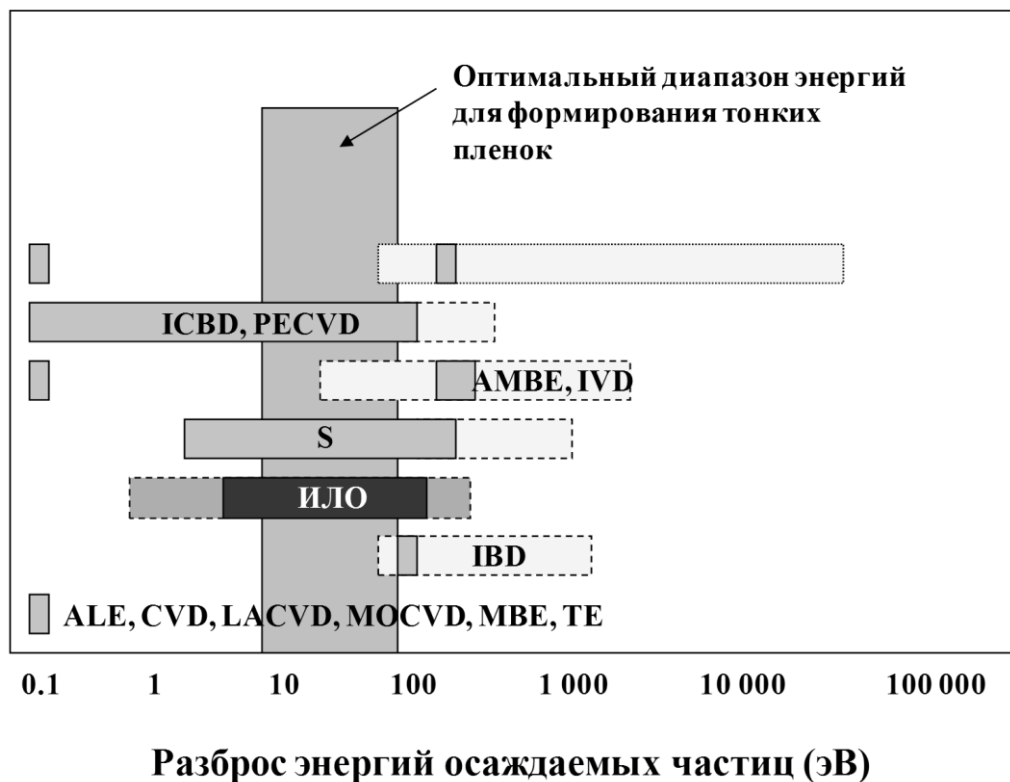


Рис. 18. Приблизительные значения энергии осаждаемых частиц для различных методов роста тонких пленок. ICBД (Ionized Cluster Beam Deposition) - осаждение ионизированных кластеров, PECVD (Plasma-Enhanced Chemical vapor deposition) - плазменно-стимулированное химическое осаждение из паровой фазы, MBE (Molecular beam epitaxy) - молекулярно-лучевая эпитаксия, IVD (Ion Vapor Deposition) - осаждение ионов из паровой фазы, S (sputtering) – распыление, IBD (ion beam deposition) - ионно-лучевое осаждение, ALE (Atomic Layer Deposition) – атомно-слоевое осаждение, CVD (Chemical Vapor Deposition) – химическое осаждение из паровой фазы. Сплошной линией показаны типичные значения, пунктирной – режимы, где возможно управляемое изменение энергии частиц [66]

Достаточно широкий диапазон энергии осаждаемых частиц достигается возможностью регулировки энергии лазера, а также возможностью напыления в атмосфере буферных газов, рассеяние на молекулах которого приводит к торможению осаждаемых частиц. Метод ИЛО, кроме того, характеризуется крайне широким диапазоном давлений роста (Рис. 19): от сверхвысокого вакуума до 10^1 Па, что дает возможность реализации роста в атмосфере реактивных газов (например, получение пленок оксидов металлов при распылении металлической мишени в атмосфере кислорода).

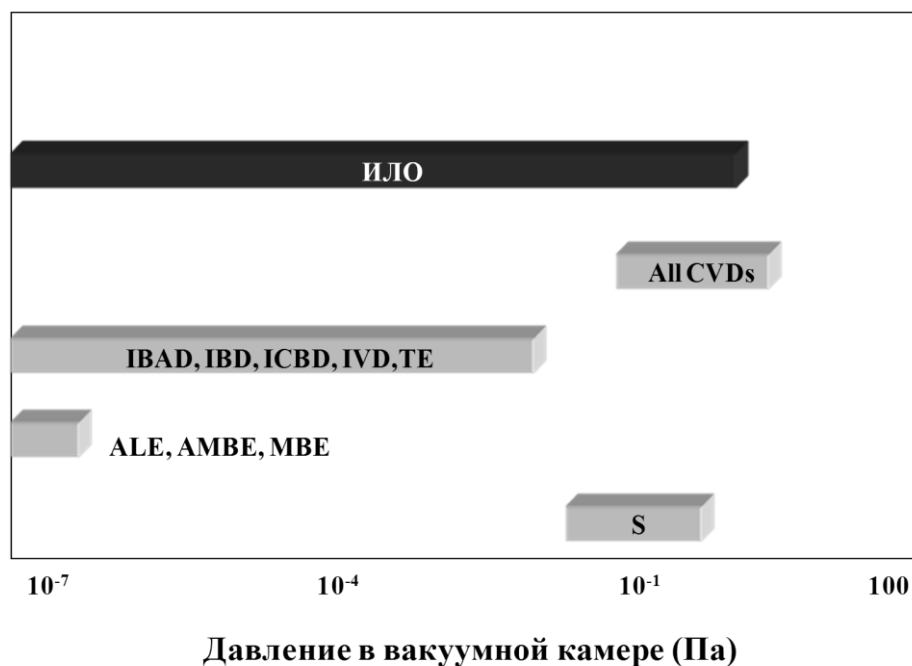


Рис. 19. Характерные диапазоны давлений в камере роста для различных методов осаждения [66]

Для абляции мишени используется лазерное излучение, сфокусированное на поверхности мишени. Испарение материала мишени происходит при достижении плотности мощности порядка $\sim 10^7$ Вт/см². Высокие значения плотности мощности достигаются путем пространственной фокусировки лазерного излучения на поверхности мишени, а также короткого времени импульса $\tau \sim 10^{-8}$ с. При значении плотности мощности от $\sim 10^8$ Вт/см² и выше происходит образование плазмы на поверхности распыляемой мишени. На пути распространения плазмы

устанавливается подложка, на которой и происходит конденсация материала и рост пленки.

Возможность изменения и контроля температуры подложки, давления в камере, скорости роста пленки, а также напуска реактивных газов в камеру в процессе осаждения позволяет обеспечивать нужный режим роста образцов. Скорость роста составляет $0.05 \div 0.5 \text{ \AA}$ за импульс, что позволяет с высокой точностью определять толщины осаждаемых слоев. В случае распыления нескольких однокомпонентных мишеней можно получать пленки с точно заданной стехиометрией, определяемой соотношением количества импульсов по каждой из мишеней. В случае абляции многокомпонентной мишени при соблюдении необходимых условий распыления и роста можно добиться полного совпадения стехиометрии получаемой пленки со стехиометрией мишени. Таким образом, ИЛО по сравнению с некоторыми другими методами роста тонких пленок обладает рядом преимуществ и позволяет решить задачи, поставленные в рамках данной работы.

Стоит отметить, что развиваясь исторически как один из самых удобных методов роста ВТСП-пленок для исследовательских целей, ИЛО стало одним из основных методов роста тонкопленочных многокомпонентных кислородсодержащих сегнетоэлектриков (BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ и др.). В большинстве современных работ по исследованию тонкопленочных сегнетоэлектриков именно ИЛО используется для роста экспериментальных образцов.

В настоящей работе все исследуемые образцы тонких пленок BaTiO_3 были получены методом ИЛО с использованием нескольких установок. На всех установках использовался YAG: Nd лазер ($\lambda = 1064 \text{ нм}$) с энергиями импульса $E = 0.1 \div 0.7 \text{ Дж}$. Одна из используемых установок имеет возможность использования второй ($\lambda = 532 \text{ нм}$, энергия до $E = 0.4 \text{ Дж}$), третьей ($\lambda = 355 \text{ нм}$, $E = 0.16 \text{ Дж}$), четвертой ($\lambda = 266 \text{ нм}$, $E = 0.12 \text{ Дж}$)

гармоник, что позволяет более эффективно распылять диэлектрические материалы, каким является исследуемый титанат бария.

2.2. Микроскопия пьезоотклика

Метод микроскопии пьезоотклика (МПО) представляет собой расширение стандартного метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования пьезоэлектрических материалов. Поскольку сегнетоэлектричество и пьезоэлектричество тесно связаны друг с другом, то МПО широко используется для исследования сегнетоэлектриков. Развиваясь исторически примерно со второй половины 1990-х гг. [67,68,69,70,71], метод МПО является в настоящее время одним из основных методов исследования сегнетоэлектрических материалов, особенно в тонких пленках.

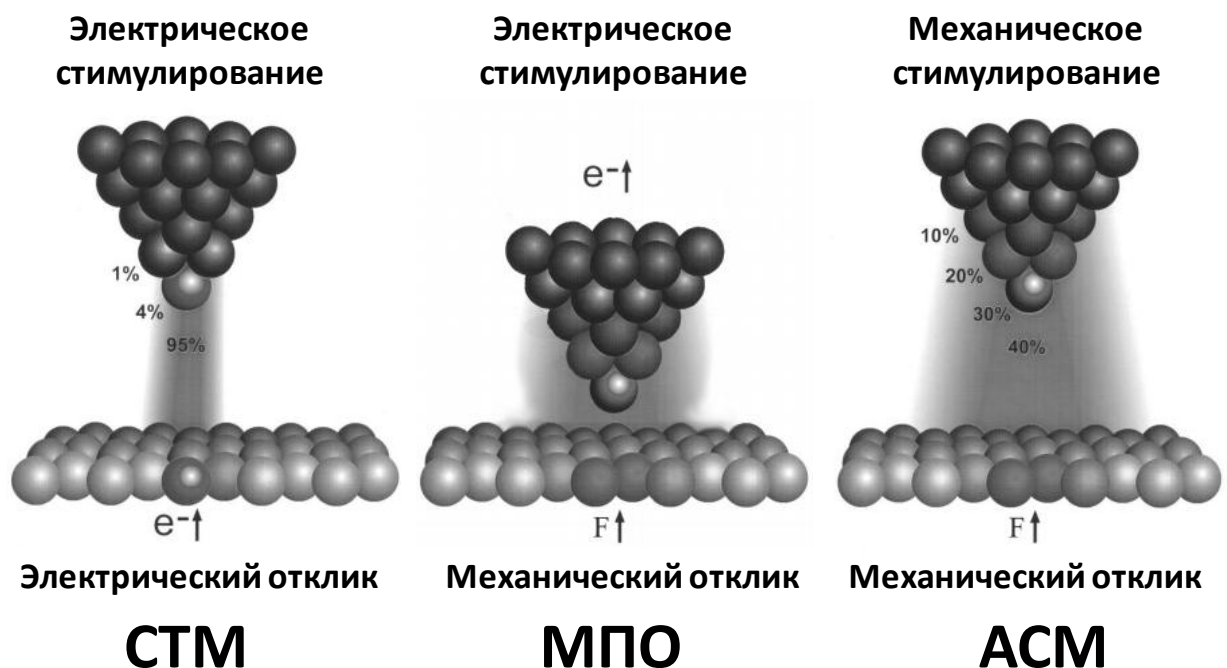


Рис. 20. Сравнение принципов, лежащих в основе сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), микроскопии пьезоотклика (МПО) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). В процентах на изображениях указаны распределения сил взаимодействия зонд-поверхность для по разным областям зонда.

МПО основана на детектировании механического отклика пьезоэлектрической пленки на электрическое поле, создаваемого проводящим кантилевером АСМ (Рис. 20). Обратный пьезоэлектрический эффект приводит к механическим деформациям (колебаниям) пленки под

кантилевером, которые и регистрируются прибором. На кантилевер подается напряжение:

$$V_{tip} = V_{dc} + V_{ac} \cos(\omega t) \quad (3)$$

где, V_{dc} – постоянное напряжение, V_{ac} – переменное напряжение, ω – частота переменного напряжения. Результирующий пьезоотклик пленки, вызванный таким напряжением:

$$z = z_{dc} + A(\omega, V_{ac}, V_{dc}) \cos(\omega t + \varphi) \quad (4)$$

При частоте ω много меньшей резонансной частоты колебаний, выражение (3)(4) принимает вид:

$$z = d_{33}V_{dc} + d_{33} V_{ac} \cos(\omega t + \varphi) \quad (5)$$

где d_{33} – компонента пьезотензора, отвечающая за пьезоотклик в направлении перпендикулярном поверхности пленки. Таким образом, измерение амплитуды колебаний кантилевера соответствует измерению компоненты d_{33} , а фаза колебаний кантилевера относительно фазы переменного напряжения дает информацию о направлении поляризации пленки. Принцип проиллюстрирован на Рис. 21: для случая, когда внешнее электрическое поле сонаправлено с направлением поляризации сегнетоэлектрической пленки, пленка локально растягивается. В случае же, когда поляризация и электрическое поле направлены противоположно, то пленка сжимается. Таким образом, если прикладывать переменное электрическое напряжение на зонд (образец заземлен), то сдвиг фаз между напряжением и колебанием зонда составит 0° для домена направленного вниз и 180° для домена направленного вверх.

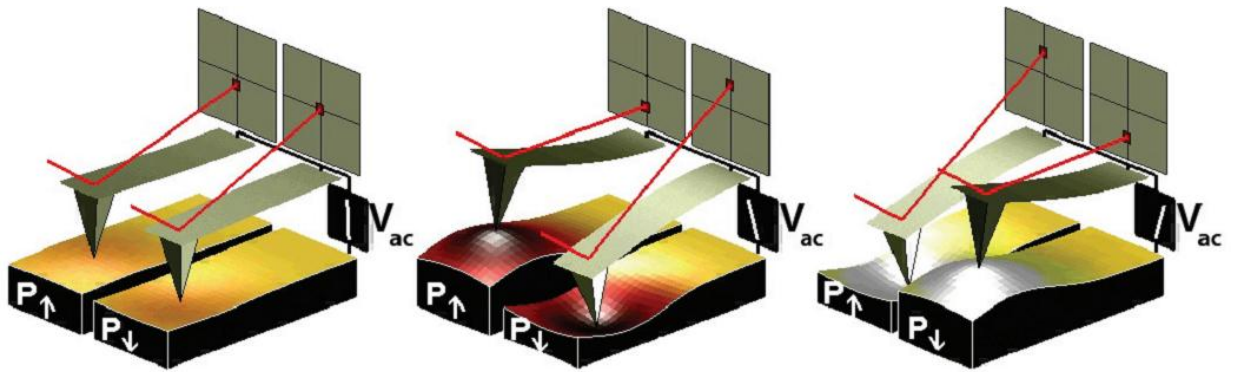


Рис. 21. Зависимость пьезоотклика пленки от направления поляризации домена и знака подаваемого напряжения. Пленка, поляризованная вверх растягивается (сжимается) при приложении отрицательного (положительного) напряжения на кантилевер. Пленка, поляризованная вниз ведет себя противоположным образом. (Изображение взято с официального сайта компании Asylum Research – производителя зондовых микроскопов)

Поскольку изменения линейных размеров тонких пленок, как правило, чрезвычайно малы (~ 10 пм/В для BaTiO_3), то для того, чтобы усилить контраст, измерения часто проводят на резонансной частоте колебаний зонда, которая составляет, как правило, ~ 100 КГц.

Аналогично нормально ориентированным доменам можно наблюдать домены, ориентированные в плоскости пленки, путем наблюдения за отклонениями кантилевера в горизонтальном направлении [72,73].

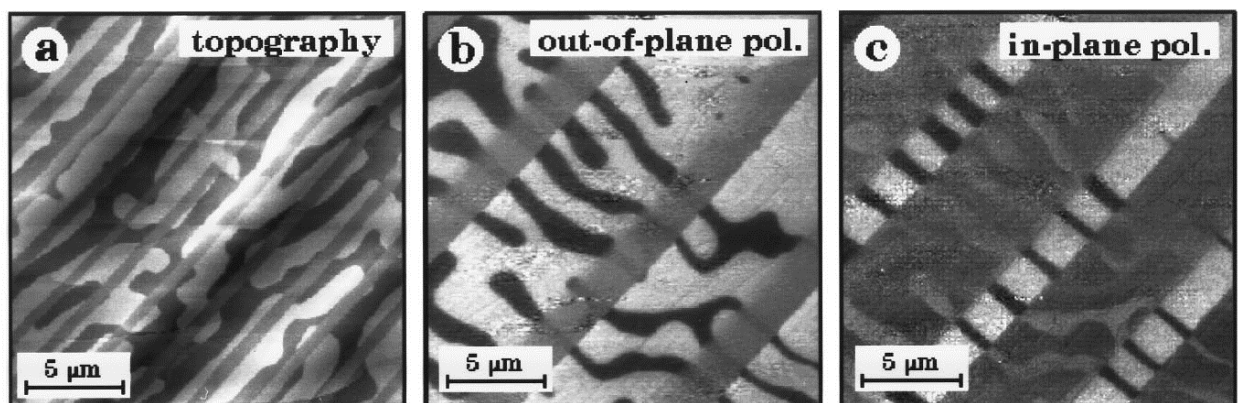


Рис. 22. Изображения рельефа поверхности (a), перпендикулярных доменов (b) и латеральных доменов (c) на поверхности BaTiO_3 , полученные с помощью микроскопии пьезоотклика [72]

Кроме наблюдения естественной доменной структуры на поверхности образца, зондовая микроскопия имеет возможность создавать доменную структуру путем локального приложения напряжения через кантилевер на образец. В случае, если электрическое поле, создаваемое таким образом, превышает коэрцитивное поле сегнетоэлектрика и направлено против внутреннего спонтанного поля сегнетоэлектрика, происходит локальная переполяризация пленки.

Для исследования динамики переключения можно использовать различные развертки напряжения на кантилевере во времени. Типичная развертка для снятия петли гистерезиса сегнетоэлектрика выглядит как импульсы постоянного напряжения на фоне которых измеряется пьезоотклик от высокочастотного переменного напряжения (Рис. 23).

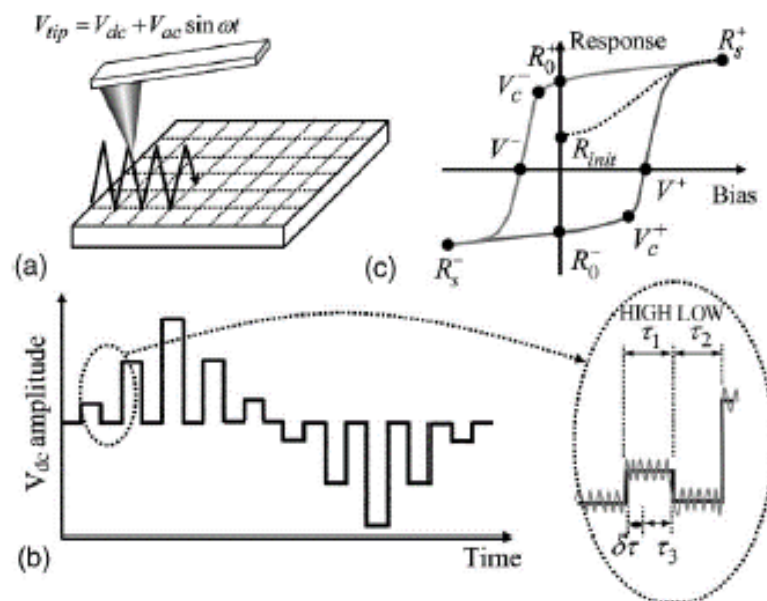


Рис. 23. Схема эксперимента по снятию петли гистерезиса сегнетоэлектрика: зонд, с подаваемым на него высокочастотным напряжением небольшой амплитуды и постоянным смещением (а), форма развертки напряжения по времени (б), петля гистерезиса пьезоотклика в зависимости от напряжения переключения (с) [74]

В качестве дополнительных возможностей для описания сегнетоэлектрических образцов можно выделить возможности измерения методом МПО в условиях низкого вакуума, а также нагрев образцов. Эти

возможности бывают необходимы для того, чтобы исключить влияние поверхностных загрязнений образца на наблюдаемый МПО сигнал.

Таким образом, метод МПО является одним из основных методов исследования сегнетоэлектрических пленок, позволяющих не только наблюдать доменную структуру поверхности, но и конструировать ее.

Метод зонда Кельвина

Метод зонда Кельвина (МЗК) – это АСМ метод, который позволяет определить распределение поверхностного потенциала образца. МЗК является двухпроходной методикой. На первом проходе определяется рельеф поверхности в стандартном полуконтактном режиме. На втором проходе кантилевер повторяет рельеф поверхности со смещением, которое задает пользователь микроскопа. Во время второго прохода колебания кантилевера больше не возбуждаются механически, а возбуждаются электрически, путем приложения напряжения с переменной и постоянной составляющими между образцом и зондом (в нашем эксперименте подавалась только переменная составляющая). Для описания МЗК используется модель конденсатора, одной обкладкой которого служит токопроводящий зонд АСМ, а другой – исследуемый образец. Энергия конденсатора равна:

$$W = \frac{CU^2}{2}, \quad (6)$$

где C – емкость конденсатора, U – напряжение на обкладках конденсатора.

Тогда сила, действующая между обкладками конденсатора, равна:

$$F = -\frac{\partial W}{\partial z} = -\frac{U^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (7)$$

В общем случае напряжение на обкладках конденсатора имеет вид:

$$U = U_0 \cos(\omega_0 t + \varphi_0) + U_{bv} - \varphi(x, y), \quad (8)$$

где U_0 – амплитуда раскачиваемого напряжения, подаваемого с генератора, ω_0 – частота колебаний, подаваемого с генератора, φ_0 – фаза колебаний, подаваемого с генератора, U_{bv} – постоянное напряжение между зондом и образцом подаваемого с источника, φ – значение поверхностного потенциала

образца. Подставляя данное выражение для напряжения на обкладках конденсатора в формулу для силы между обкладками, получаем для разных гармоник следующее выражение для силы:

$$\omega = 0 : F = -\frac{1}{4}(2(U_{bv} - \varphi(x, y))^2 + U_0^2) \frac{\partial C}{\partial z} \quad (9)$$

$$\omega = \omega_0 : F = -\frac{U_0(U_{bv} - \varphi(x, y)) \cos(\omega_0 t + \varphi_0)}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (10)$$

$$\omega = 2\omega_0 : F = -\frac{U_0^2 \cos(2(\omega_0 t + \varphi_0))}{4} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (11)$$

Во время второго прохода при измерениях с помощью МЗК регистрируется первая гармоника, то есть колебания с частотой $\omega = \omega_0$. Цепь обратной связи поддерживает амплитуду колебания кантилевера равной нулю путем прикладывания постоянного напряжения между зондом и образцом. Данная карта распределения этого напряжения по поверхности представляет собой карту распределения поверхностного потенциала образца.

МЗК в данной работе использовался только для определения поляризации образца, так как поверхностный потенциал поляризованных областей будет больше или меньше (в зависимости от полярности напряжения, которым вызывалась поляризация) значения поверхностного потенциала неполяризованных областей.

2.3. Резерфордовское обратное рассеяние

Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) использовался для структурного и элементного анализа тонких пленок. Метод основан на эффекте рассеяния ускоренных ионов на ядрах атомов рассеивающей мишени. Эксперимент по наблюдению диффузного рассеяния альфа-частиц на золотой фольге был проведен впервые Гейгером и Марсденом в 1909 г. [75] и интерпретирован позже Резерфордом [76].

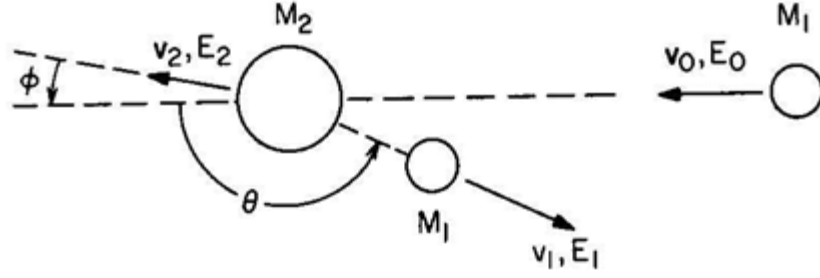


Рис. 24. Геометрия упругого столкновения частицы массой M_1 , движущейся с энергией E_0 , с неподвижным атомом массы M_2 .

Для упругого столкновения двух частиц с массами M_1 и M_2 (

Рис. 24) можно записать закон сохранения энергии и импульса:

$$\frac{M_1 v_0^2}{2} = \frac{M_1 v_1^2}{2} + \frac{M_2 v_2^2}{2} \quad (12)$$

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \varphi \quad (13)$$

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta - M_2 v_2 \sin \varphi$$

Откуда следует, что соотношение энергий частицы после рассеяния и до рассеяния определяется как

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\sqrt{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad (14)$$

Данное соотношение, называемое кинематическим фактором - K , указывает на то, что энергия рассеянной частицы зависит только от соотношения масс частиц и угла рассеяния.

Дифференциальное сечение рассеяния на кулоновском потенциале неподвижных ядер мишени в лабораторной системе координат описывается классической формулой Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \times \frac{\left(\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \theta}} \quad (15)$$

где e – заряд электрона, E – энергия налетающей частицы.

Ионы, проникшие вглубь образца и рассеявшиеся обратно, теряют энергию также при взаимодействиях с электронными оболочками, что, в совокупности с дифференциальным сечением рассеяния и кинематическим фактором определяет распределение энергий детектируемых обратно рассеянных ионов и их количество в каждом диапазоне энергий, т.е. вид спектра (Рис. 25). Более подробно о методе ROP написано в [77].

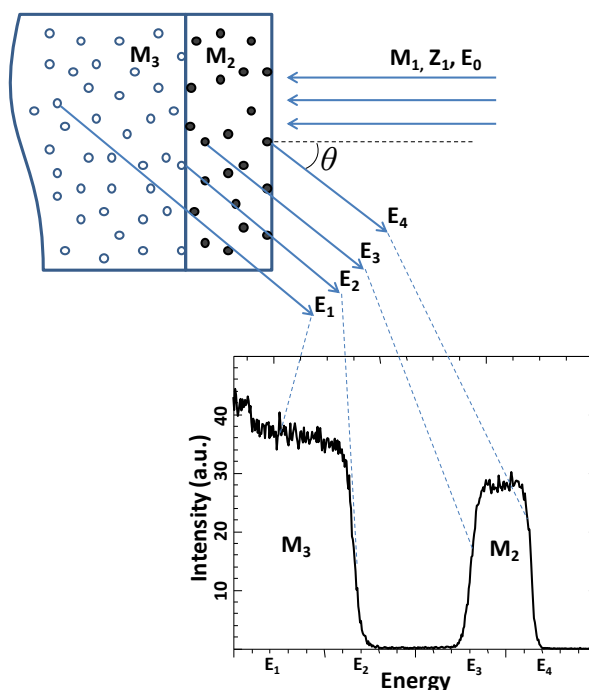


Рис. 25. Схема рассеяния ионов массой M_1 с зарядом Z_1 и энергией E_0 на пленке с массой атомов M_2 выращенной на подложке с массой атомов M_3 ($M_2 > M_3$)

Каналирование

Наличие кристаллического упорядочения атомов в твердом теле приводит к тому, что вдоль кристаллографических направлений монокристаллического образца формируются каналы, по направлению которых ион не испытывает рассеяния на электронных оболочках. При падении ионов на образец вдоль таких направлений, они «проваливаются» в канал, рассеиваясь на малые углы от стенок канала и двигаясь по осциллирующей траектории вдоль межплоскостных стенок, не встречая на

своей траектории атомов, которые могли бы рассеять их в обратном направлении. Возможность такого эффекта была впервые предсказана М.Т. Робинсоном и О.С. Оэном в 1963 г. [78], после чего в 1965 г. Й. Линдхардом была разработана более подробная теория каналирования [79].

Существует критический угол и критический прицельный параметр налетающего иона, которые делят весь поток рассеивающихся частиц на каналированный и неканалированный: при угле большем критического относительно оси канала налетающая частица не сможет быть вовлечена в канал и рассеивается; при прицельном параметре меньшем критического налетающая частица будет рассеяна ядром атома вне зависимости от угла падения.

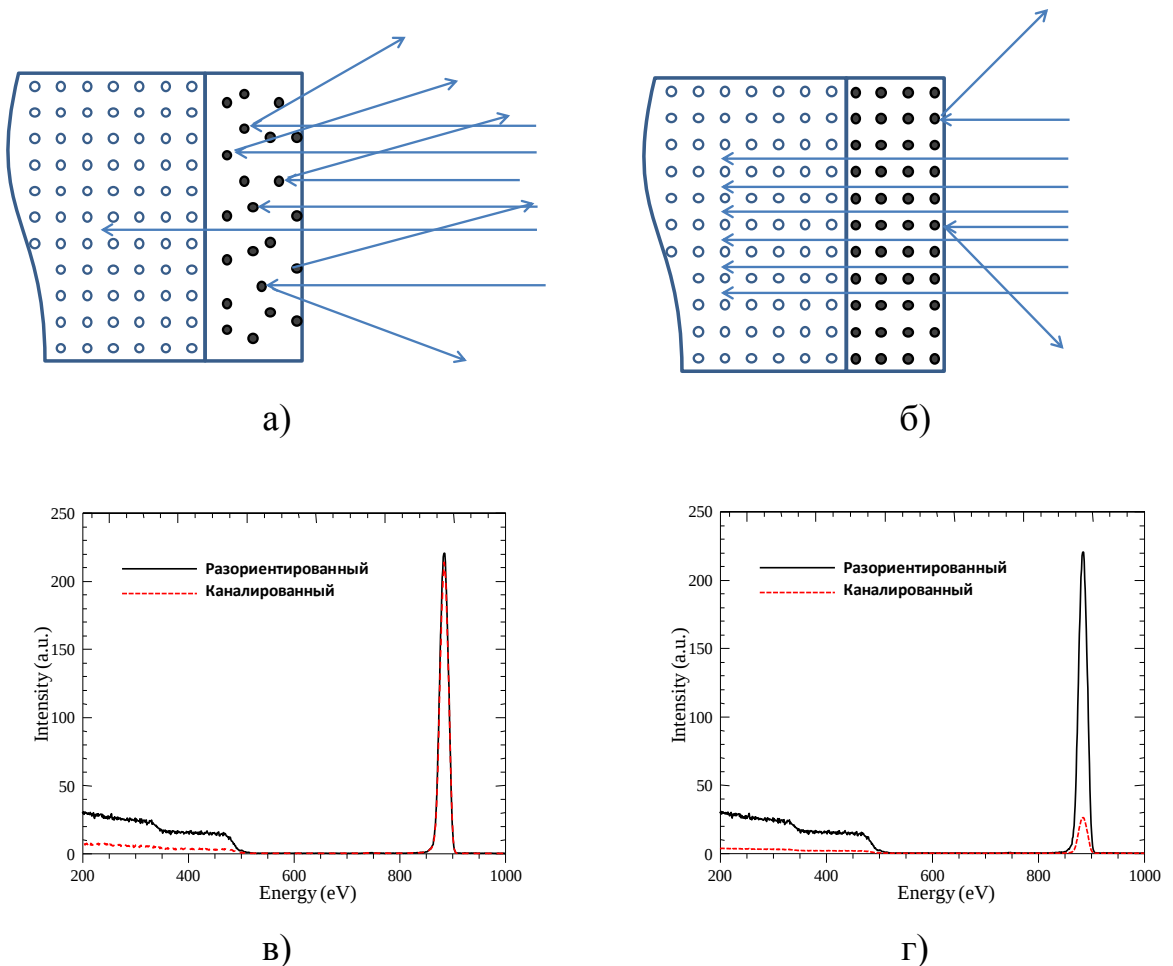


Рис. 26. Схема рассеяния ускоренных ионов на аморфной (а) и эпитаксиальной (б) пленках, выращенных на монокристаллической подложке, и соответствующие схематические спектры ROP (в, г)

Важнейшим следствием эффекта каналирования является уменьшение энергетических потерь ионов, движущихся вдоль канала, и увеличению длины их пробега в кристалле и, соответственно, к уменьшению выхода рассеянных частиц. В применении к исследованию тонких пленок это позволяет исследовать кристаллическую структуру образца: если пленка выращена эпитаксиально, то рассеивающиеся частицы будут каналировать не только в монокристаллической подложке, но и в пленке; в случае аморфной или поликристаллической пленки на монокристалле каналирование будет наблюдаться только от монокристаллической подложки (Рис. 26). Таким образом, геометрия каналирования позволяет оценивать структурные состояния тонкопленочных образцов.

Количественный анализ экспериментальных спектров ROP, снятых с тонкопленочных образцов при известной геометрии эксперимента, позволяет получить данные о составе, стехиометрии и толщине пленок. В рамках данной работы метод ROP использовался для калибровки скоростей осаждения пленок, первичного анализа толщин и фазового состава тонкопленочных образцов на основе BaTiO_3 , выращенных методом импульсного лазерного осаждения, качественной оценки структурных свойств образцов.

2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Одним из наиболее распространенных методов анализа поверхности является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), позволяющая определять химический состав поверхности, химическое состояние и относительные концентрации элементов.

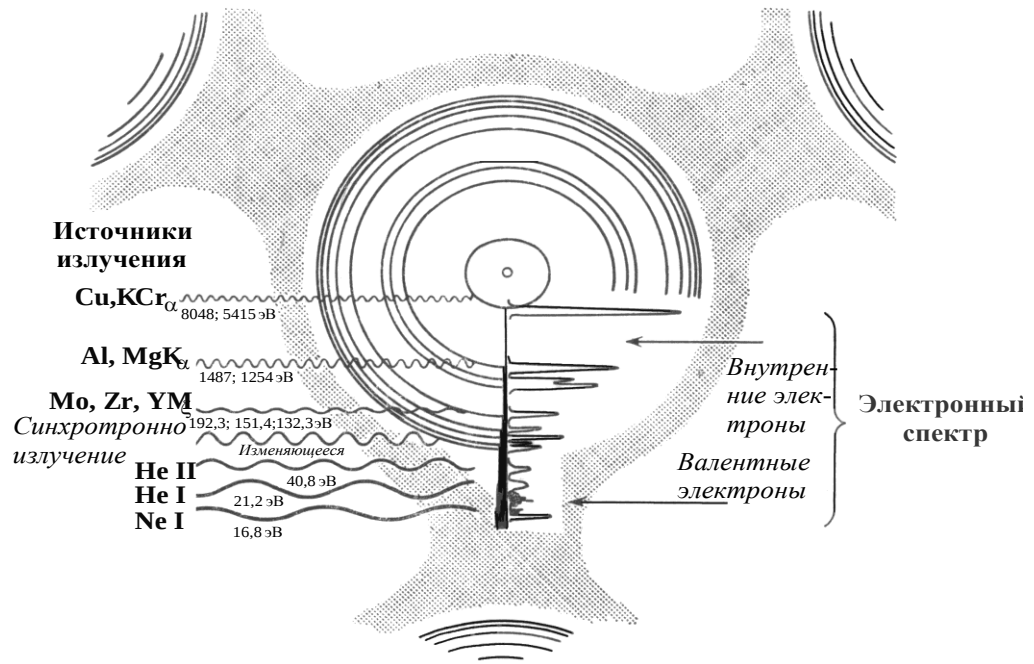


Рис. 27. Схематичное изображение возбуждения электронов с различных энергетических уровней атома.

В основе метода лежит явление фотоэффекта (Рис. 27). При известной энергии возбуждающего излучения и известной кинетической энергии возбужденного электрона, можно определить энергию связи электрона на основном уровне согласно уравнению Эйнштейна:

$$h\nu = BE_0 + KE \quad (16)$$

где $h\nu$ – энергия кванта рентгеновского излучения, BE_0 – энергия связи (binding energy) электрона, KE (kinetic energy) – кинетическая энергия фотоэлектрона.

BE_0 электрона определяется как энергия, необходимая для удаления рассматриваемого электрона на бесконечность с нулевой кинетической энергией, и равна разности общих энергий рассматриваемой системы в конечном и начальном состояниях:

$$BE_0 = E^{\text{кон}} - E^{\text{нач}} \quad (17)$$

где $E^{\text{нач}}$ – общая начальная энергия атома, молекулы или твердого тела, $E^{\text{кон}}$ – общая энергия системы в конечном состоянии после эмиссии электрона. Таким образом, KE эмитировавшего фотоэлектрона определяется величинами BE_0 соответствующих атомных уровней, которые являются

уникальными для каждого элемента и определяются кулоновским взаимодействием электрона данного атомного уровня с другими электронами и притягивающим потенциалом ядра.

Кинетическая энергия фотоэлектронов определяется электростатическим анализатором (Рис. 28), на входе которого фотоэлектроны фокусируются и при пролете через обкладки анализатора, на которые подается постоянное напряжение определенной величины, сепарируются по энергиям. Далее фотоэлектроны попадают на детектор электронов, сигнал с которого анализируется компьютером. Во время облучения образца возбуждающим рентгеновским излучением происходит эмиссия электронов всех энергий. Для определения спектра фотоэмиссии во время измерения напряжение на обкладках анализатора меняется, пропуская через щели анализатора электроны только с определенной энергией.

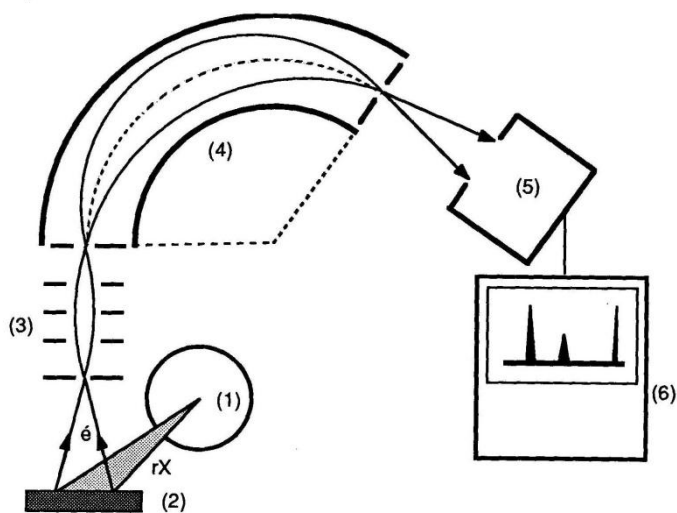


Рис. 28. Схема детектирования фотоэлектрона сферическим анализатором. 1 - рентгеновская трубка, 2 - исследуемый образец, 3 - электронная фокусирующая система, 4 - сферический анализатор, 5 - детектор электронов, 6 - устройство обработки данных.

Разрешение по глубине анализа классического РФЭС определяется длиной свободного пробега электрона в веществе, которая составляет, как правило, $\lambda \approx 0.3 \div 3$ нм [80] в диапазоне энергий $E_K = 5 \div 2000$ эВ. Глубина

пробирования составляет $3\lambda\cos\theta$, где $\cos\theta$ – угол между нормальными поверхности образца и анализатора. В лабораторных установках РФЭС используются, как правило, источники излучения $MgK\alpha$ (1253.6 эВ) и $AlK\alpha$ (1485.6 эВ). Энергии таких источников достаточно для возбуждения электронов основных уровней всех элементов и проведения химического анализа поверхностного слоя толщиной в несколько нм.

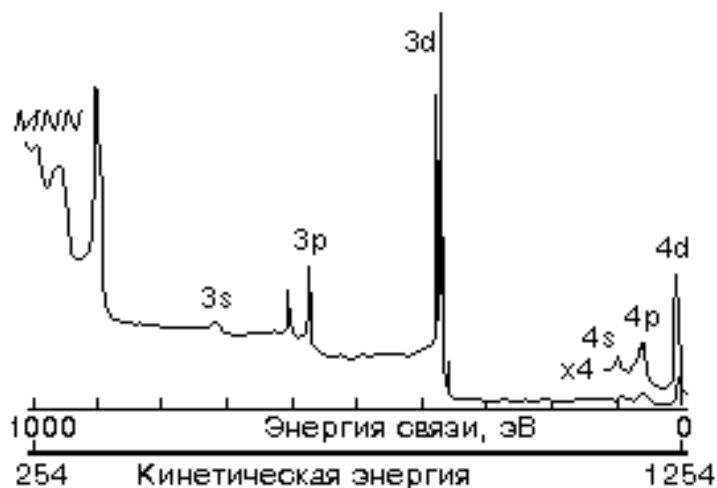


Рис. 29. РФЭС спектр серебра при возбуждении источником $MgK\alpha$

На Рис. 29 показан типичный РФЭС спектр серебра, снятый при возбуждении источником $MgK\alpha$. Различные основные пики имеют различную структуру: различаются синглеты или дублеты, имеющие различную интенсивность, ширину, симметрию линий. Возникновение дублетов в РФЭС спектрах объясняется спин-орбитальным взаимодействием. Если квантовое число $l > 1$, то возможны два состояния, различающихся квантовым числом j ($j = l \pm s$). Два этих состояния соответствуют параллельному и антипараллельному расположению векторов спина и орбитального углового момента электрона. Разница энергий двух состояний, может составлять, как правило, единицы электронвольт для неглубоких уровней и достигать до десятков электронвольт для глубоких. Относительные интенсивности пиков в дублете определяется их степенью вырождения $(2j+1)$ (Таблица 1).

Таблица 1 Параметры спин-орбитального расщепления дублетов для различных оболочек

Подоболочка	Значения j	Отношение площадей пиков
s	1/2	-
p	1/2, 3/2	1:2
d	3/2, 5/2	2:3
f	5/2, 7/2	3:4

Относительные интенсивности пиков основных уровней определяются сечением фотоионизации атома. Значения сечения фотоионизации атома были рассчитаны теоретически, а также получены из коэффициентов объемного поглощения рентгеновских лучей [81]. Изменения энергии возбуждения также влияют на значения сечения фотоионизации атома, хотя для обычно используемых MgK_{α} - и AlK_{α} -фотонов это влияние на относительные сечения фотоионизации очень мало в тоже время при использовании синхротронного излучения сечения фотоионизации атома значительно изменяется при изменении энергии возбуждающего излучения.

Ширина линии РФЭС спектра определяется как свертка естественной ширины основного уровня, ширины линии из-за немонохроматичности рентгеновского излучения и разрешения анализатора.

В зависимости от химического состояния элемента в твердом теле энергия связи основных уровней электронов может меняться, что называют химическим сдвигом основных уровней. Неэквивалентность атомов может быть обусловлена несколькими причинами: различием состояния окисления, различием в молекулярном окружении, различием местоположения в решетке и т.д. Физическая причина химического сдвига хорошо иллюстрируется моделью зарядового потенциала [82]:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (18)$$

где E_i - ВЕ данного основного уровня атома i , E_i^0 - невозмущенная энергия, q_i - заряд на атоме i ; в последнем члене уравнения вычисляется суммарный потенциал на атоме i , обусловленный “точечными зарядами” на окружающих атомах j .

Если принимать атом за полую сферу, на которой расположены валентные заряды q_i , то классический потенциал внутри этой сферы будет одним и тем же во всех точках и равен q_i/r_v , где r_v - средний радиус валентной орбитали. Изменение заряда (плотности) валентных электронов на Δq_i приводит к изменению потенциала внутри сферы на $\Delta q_i/r_v$. Таким образом, ВЕ всех остальных уровней будет изменяться на эту величину. Более того, с увеличением r_v сдвиг ВЕ при данном Δq_i будет уменьшаться.

Таким образом, по положению пика основного уровня элемента можно судить о его химическом состоянии в образце, а по динамике изменения интенсивности линий, соответствующих различным химическим состояниям – об изменении фазы элемента в образце (Рис. 30).

Кроме основных линий в РФЭС спектрах наблюдаются также Оже-линии, возникающие при оже-рекомбинации электронов с более высоких уровней на вакантные состояния, с которых были эмитированы фотоэлектроны. Разница энергий ΔE , высвобождающаяся в процессе рекомбинации может быть либо испущена в виде рентгеновского кванта $h\nu = E_L - E_K$ (радиационный переход), либо быть передана другим электронам. В случае если переданная энергия достаточна для возбуждения электронов с более высоких уровней, то процесс рекомбинации сопровождается эмиссией дополнительного электрона с другой энергией связи. Такие электроны называют Оже-электронами и наблюдаются в РФЭС спектрах наряду с фотоэлектронами.

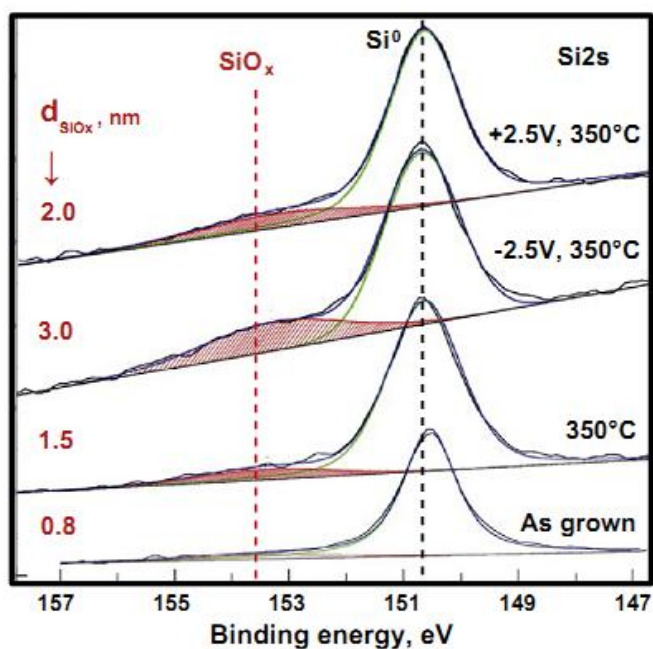


Рис. 30. Линия Si2s в РФЭС спектре для чистого (пик справа, BE ≈ 150.7 эВ) и окисленного (пик слева, BE ≈ 153.6 эВ) состояний [83]

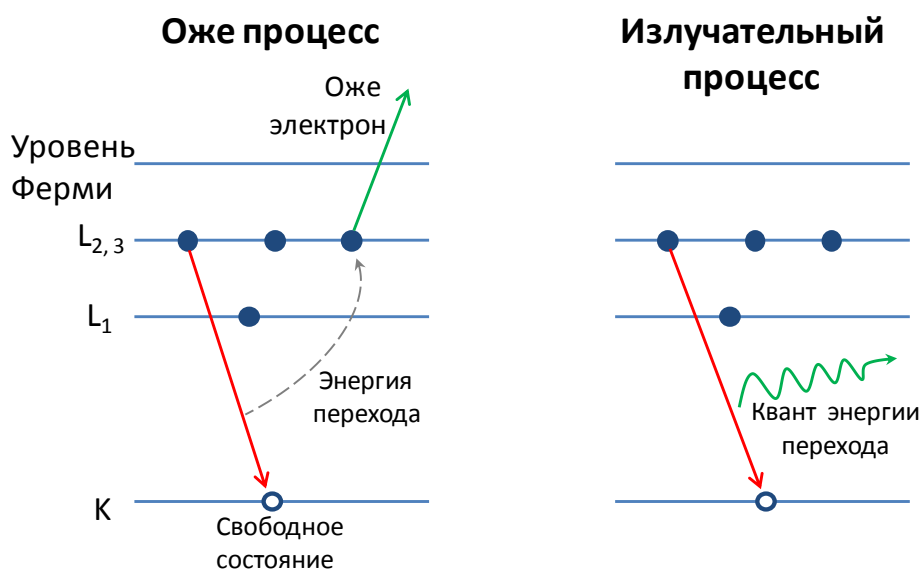


Рис. 31. Оже-рекомбинация (слева) и радиационная рекомбинация (справа) электрона с L-оболочки на K-оболочку

Высокоэнергетическая рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Как было сказано выше, малые длины свободного пробега электронов в сочетании с ограниченной интенсивностью рентгеновского излучения в

классической РФЭС ограничивают анализ 3-5 нанометрами приповерхностной области. Такая глубина пробирования не позволяет исследовать многослойные структуры с толщинами слоев близкими к толщинам в реальных устройствах. Для анализа таких структур необходимо использование больших энергий рентгеновского излучения – 6-10 КэВ. Однако такие энергии на практике труднодостижимы в лабораторных условиях. Решением этой задачи является использование синхротронного излучения, имеющего в данном диапазоне энергий несравнимо большую интенсивность (Рис. 32), что позволяет использовать монохроматоры, дающие очень узкую линию при сохранении достаточной интенсивности рентгеновского пучка. РФЭС, использующая синхротронное излучение, принято называть высокоэнергетичной РФЭС (ВЭРФЭС или HAXPES – Hard X-ray Photoemission Spectroscopy).

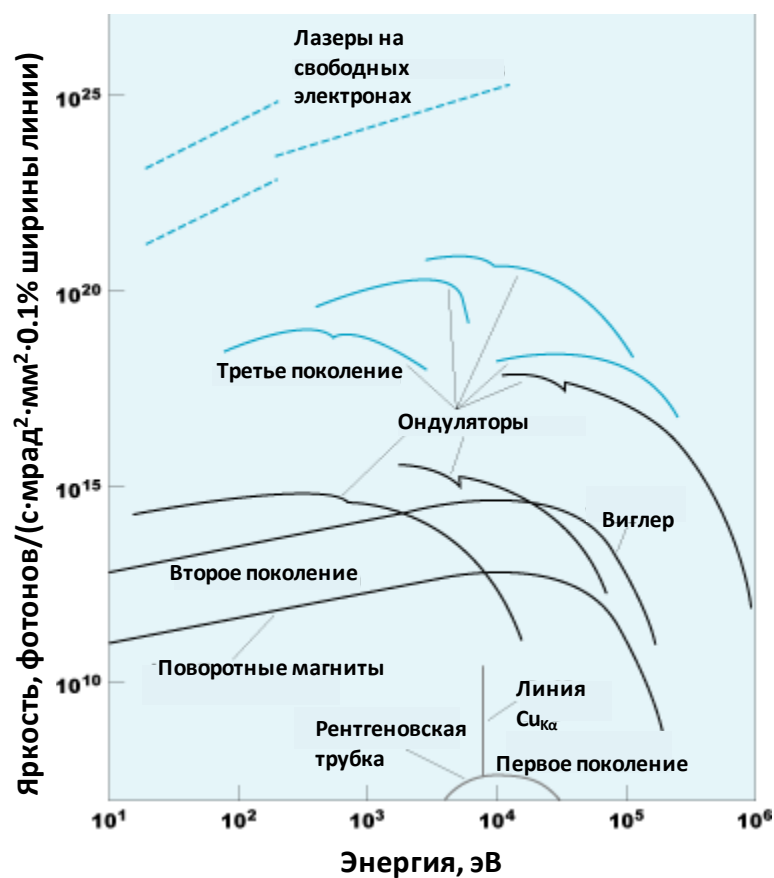


Рис. 32. Сравнение яркостей различных источников излучения

Стоит отметить, что с увеличением энергии кванта падают сечения фотоэмиссии (Рис. 33) [84], что, казалось бы, должно существенно увеличивать время набора спектров. Однако большая интенсивность синхротронных источников излучения компенсирует эти потери.

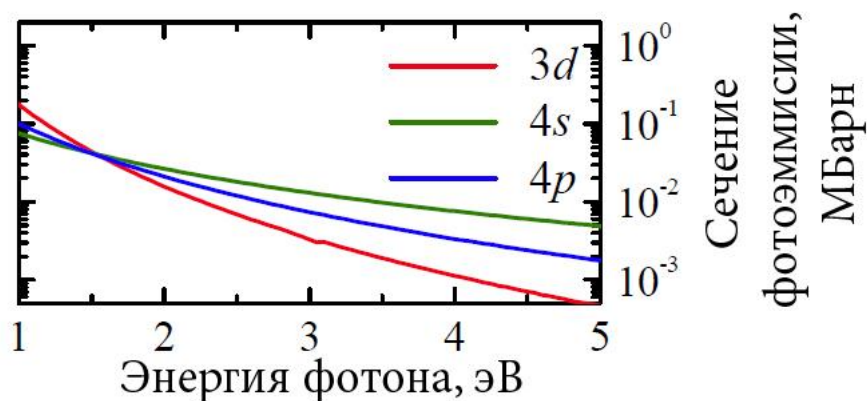


Рис. 33. Зависимость сечений фотоэмиссии различных линий Ti от энергии падающего фотона

Основным преимуществом высокоэнергетичной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ВЭРФЭС или HAXPES – hard x-ray photoelectron spectroscopy) является возможность анализа большей глубины (до 20 нм при 6-8 КэВ) образца, что позволяет исследовать реальные многослойные структуры, которые могут быть использованы при создании электронных устройств (например, структуры металл/диэлектрик/металл или металл/диэлектрик/полупроводник). В данной работе метод ВЭРФЭС применялся для исследования электронных свойств границ раздела металл/BaTiO₃, в туннельных структурах металл/BaTiO₃/металл (металлы: Cr, Fe, Pt).

2.5. Мессбауэровская спектроскопия

Метод Мессбауэровской спектроскопии основан на открытом в 1954 г. Рудольфом Мессбауэром эффекте резонансного поглощения и испускания γ -квантов ядрами в твердом теле без потери энергии на отдачу. Если свободный атом испускает или поглощает γ -квант, то возникает отдача,

энергия которой определяется законами сохранения энергии и импульса системы (ядра и γ -кванта):

$$E_R = E_\gamma^2 / 2M \cdot c^2 \quad (19)$$

где E_γ - энергия γ -кванта, M - масса ядра, c - скорость света. Следовательно, энергия излученного γ -кванта будет меньше энергии возбуждения, E_0 , испускающего ядра на величину кинетической энергии атома отдачи:

$$\Delta E = E_0 - E_R \quad (20)$$

Аналогично для поглощения, энергия возбуждения ядра будет меньше, чем энергия возбуждающего γ -кванта на величину энергии отдачи. Для перехода $E=14,4$ кэВ в ядре ^{57}Fe имеем $E_R = E_0^2 / 2M \cdot c^2 = 1.95 \cdot 10^{-3}$ эВ, что на несколько порядков больше естественной ширины линии Γ^H ($2E_R = 10^6 \Gamma^H$) и означает, что резонансное поглощение отсутствует. Для того, чтобы резонанс стал возможен, необходимо, чтобы линии испускания и поглощения накладывались, что возможно, если резонансные атомы находятся в твердом теле, и, таким образом, масса атома в формуле (19) заменена массой кристалла. Поскольку масса даже очень малых кристаллитов на много порядков величины больше массы свободного атома, энергия отдачи кристалла составляет незначительную долю естественной ширины линии Γ^H .

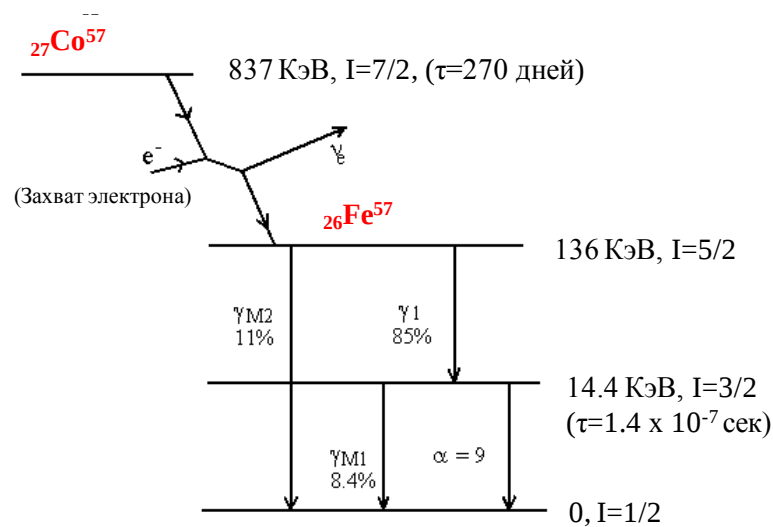


Рис. 34. Схема энергетических уровней ^{57}Fe (в процентах показана интенсивность излучения, обусловленного соответствующим переходом).

При различном локальном атомном окружении резонансных ядер (^{57}Fe) в твердом теле меняются электрические и магнитные поля, действующие на эти ядра, что регистрируется на мёссбауэровских спектрах. Таким образом, метод дает информацию о локальном окружении мёссбауэровских атомов и является весьма информативным для анализа как кристаллических, так и аморфных структур, поскольку позволяет, в отличие от дифракционных методов, изучать процессы локального (в пределах нескольких координационных сфер) атомного упорядочения.

Главными характеристиками мессбауэровских спектров являются: ширина линии поглощения (Γ), изомерный химический сдвиг (δ), вследствие взаимодействия ядра с электростатическим полем, создаваемым в области ядра окружающими его электронами (δ пропорционален плотности s-электронов мессбауэровских атомов на ядре и, следовательно, является характеристикой химической связи атомов в твердых телах), параметры квадрупольного (ΔE_Q , пропорционален градиенту электрического поля на резонансном ядре) и магнитного сверхтонкого взаимодействия (H).

Полную энергию всех взаимодействий в атоме можно представить, как:

$$U_{\Sigma} = U_n + U_e + U_{hf} \quad (21)$$

где U_{Σ} - энергия атома ($\sim 10^6$ эВ), U_n - ядерная энергия, U_e - электронная энергия (~ 1 эВ), U_{hf} - энергия сверхтонких взаимодействий – электрон-ядерные взаимодействия ($\sim 10^{-6}$ эВ). U_{hf} можно измерить как возмущение U_e (оптическая спектроскопия) или U_n (мёссбауэровская спектроскопия).

Выражение для U_{hf} будет иметь ядерную и электронную составляющие, последняя из которых отражает физику и химию конденсированного вещества.

Электрон-ядерное взаимодействие имеет электромагнитную природу. Используют разложение в ряд, при этом учитываются члены до $l=2$, остальные пренебрежимо малы. Требования симметрии ядерных волновых функций приводят к тому, что ядра могут обладать чётными электрическими

и нечётными магнитными моментами. Следовательно, можно рассмотреть взаимодействия:

$l=0$ – электрический монополь;

$l=1$ – магнитный диполь;

$l=2$ – электрический квадруполь.

Изомерный сдвиг (электрический монополь)

Электрическое монопольное взаимодействие происходит из-за того, что ядро простирается в конечном объеме и электроны оболочек s и $p_{1/2}$ могут проникать в ядерный объем. В результате, кулоновское взаимодействие между электронами и протонами внутри ядра вызывает сдвиг уровней энергии ядра. Предполагая, что электронная плотность постоянна внутри всего объема ядра и равна $\rho(0)$, можно получить выражение для сдвига энергии:

$$\delta E_V = \frac{2}{3} \pi e^2 Z \rho(0) r^2, \quad (22)$$

где индекс «V» указывает на объемный эффект, $\rho(0)$ – контактная электронная плотность, $\langle r^2 \rangle$ – среднеквадратичный радиус ядерного заряда.

Сдвиг δE_V будет несколько отличаться для невозбужденного и возбужденного ядер, поскольку ядерное возбуждение слегка меняет конфигурацию ядра, и, следовательно, $\langle r^2 \rangle$. Энергия γ - кванта, излученного ядром источника (индекс s), в таком случае равна:

$$(E_e + \delta E_{V,e})_s - (E_g + \delta E_{V,g})_s = E_0 + \frac{2}{3} \pi e^2 Z \rho_s(0) \Delta \langle r^2 \rangle \quad (23)$$

где E_e – энергия ядра в основном состоянии, E_g – энергия возбужденного ядра, а $\Delta \langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g$.

Если в поглотителе (образце) вдалеке от E_0 имеется точно такой же сдвиг, то будут точно соблюдены условия резонанса и не будет никакого эффекта на мёссбауэровском спектре. Однако, если материал поглотителя является другим химическим соединением по сравнению с источником, то

электронная контактная плотность $\rho(0)$ будет разной в источнике (s) и поглотителе (a). Теперь, спектральная форма линии $N(E)$ и сечения поглощения $\sigma(E)$ отличаются на разницу в сдвиге от E_0 для ядер источника и поглотителя, т.е. на величину:

$$\Delta E_0 = \frac{2}{3} \pi e^2 Z \Delta \rho(0) \Delta r^2 \quad (24)$$

где $\Delta \rho(0) = \rho_s(0) - \rho_a(0)$.

Полный резонанс теперь произойдет не при $v=0$, а при доплеровской скорости:

$$s = c \frac{\Delta E_0}{E_0} = \alpha \Delta \rho(0) \quad (25)$$

S называют изомерным сдвигом. (Все константы объединены в α - калибровочная константа изомерного сдвига). Все выкладки сделаны в предположении, что электронное и ядерное распределения зарядов независимы друг от друга, что верно, по крайней мере, с точностью до нескольких процентов.

В случае анализа приповерхностных слоев (до ~300 нм) традиционная мессбауэровская спектроскопия неприменима вследствие недостаточной чувствительности метода. Поэтому для исследования тонких пленок целесообразно использовать метод мессбауэровской спектроскопии с регистрацией конверсионных и Оже-электронов (МСКЭ), поскольку коэффициент внутренней конверсии α (α - отношение числа конверсионных электронов к числу поглощенных γ -квантов) при релаксации возбужденных ядер ^{57}Fe $\alpha=8,21$. В случае МСКЭ традиционно используются лавинообразные детекторы с параллельными электродами. Параллельными пластинами являются катод, содержащий образец с поглощающим (^{57}Fe) слоем, на графитовом электроде, и анод, представляющий собой слой нанесенного графита. Для усиления слабого тока конверсионных электронов, эмиттируемых с образца, в зазоре между электродами используется газ с

лавинообразным эффектом. Подробнее о подобного рода детекторах написано в [85,86].

2.6. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Основы метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ или REELS – reflective electrons energy loss spectroscopy) были положены в середине 40-х гг. XX века Дж. Хиллиером и Р. Бейкером [87], однако широкое применение метод получил начиная с 90-х гг. с развитием технологий электронной микроскопии. Суть метода заключается в измерении энергии неупруго рассеянных на поверхности твердого тела электронов. Диапазон энергетических потерь электронов может составлять $10^{-4} - 10^3$ эВ. Природа этих потерь может быть связана с возбуждениями глубоких уровней ($10^2 - 10^4$ эВ), возбуждением электронных межзонных переходов и плазмонов (1 – 100 эВ), возбуждением колебаний атомов поверхности ($10^{-3} - 1$ эВ) [88].

Количественный анализ спектров характеристических потерь в общем случае является довольно сложной задачей. Имеющиеся теоретические модели [89,90,91,92] хорошо описывают СХПЭЭ эксперименты лишь на простых образцах, таких как, например, металлическая фольга или кремний.

Классическая СХПЭЭ имеет дело, как правило, с потерями энергий в диапазоне 1-100 эВ. Одним из сценариев потерь энергии электрона является возбуждение электронов в твердом теле: рассеивающийся электрон тратит свою энергию на инициацию межзонных переходов внутренних электронов диэлектрического или полупроводникового образца. Как правило, первичные потери энергии в диэлектриках и полупроводниках связаны с переходом электронов валентной зоны в зону проводимости через запрещенную зону. Таким образом, по краю спектра ХПЭЭ можно определить значение ширины запрещенной зоны материала (Рис. 35) при первичной энергии электронного пучка $E = 1$ кэВ.

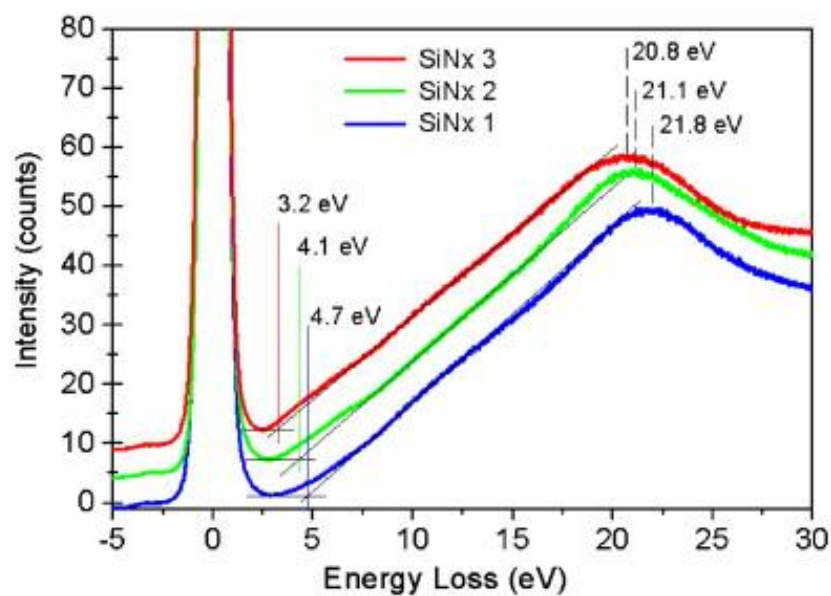


Рис. 35. Спектры характеристических потерь энергии электронами, снятые с тонких пленок SiN_x ($x = 1.46, 1.20, 0.92$ для образцов 1, 2, 3 соответственно) при первичной энергии электронного пучка $E = 1 \text{ кэВ}$ [93].

Другой сценарий потерь энергии электронами заключается в возбуждении плазменных колебаний в образце. Собственная частота плазменных колебаний определяется выражением:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad (26)$$

Где m и e - масса и заряд электрона, соответственно, n - плотность электронов. Энергия электрона, теряющаяся на возбуждение одного объемного плазмона в таком случае $\Delta E = \hbar\omega_p$. Наличие поверхности приводит к возникновению поверхностного плазмона, локализованного вблизи поверхности твердого тела. Для классического случая резкой границы между однородным электронным газом и вакуумом частота поверхностного плазмона связана с частотой объемного плазмона соотношением [88]:

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (27)$$

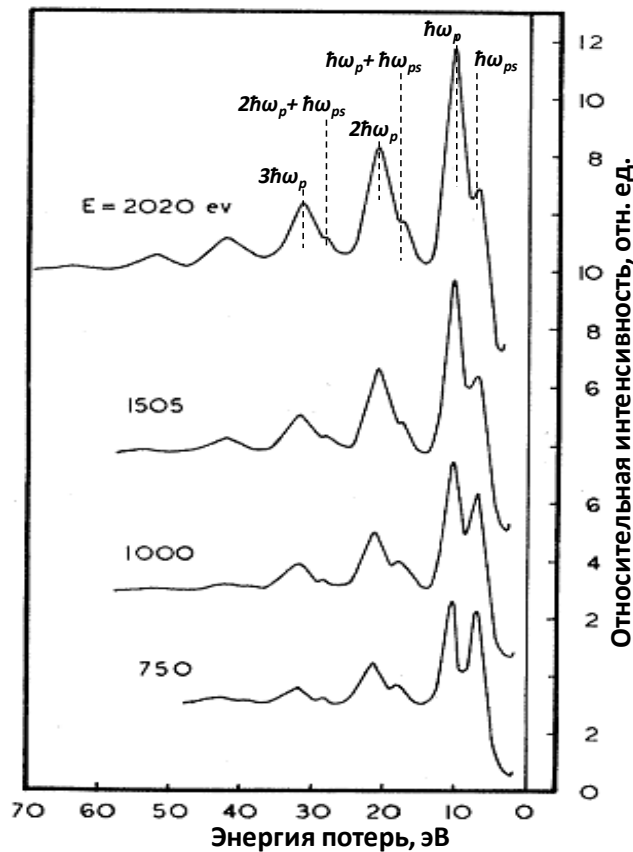


Рис. 36. Спектр ХПЭЭ магния для пучков электронов энергией 750, 1000, 1505, 2020 эВ, нормированные по интенсивности упругого пика [94]

На Рис. 36 приведена серии СХПЭЭ спектров, снятых при различных энергиях первичного пучка электронов, на которых отчетливо видны вклад в спектр потерь энергии, связанных с возбуждением плазмонов.

Таким образом, использование метода СХПЭЭ позволяет решать следующие задачи:

- Определение ширины запрещенной зоны диэлектриков и полупроводников. Первые потери энергии связаны с возбуждением электронов с валентной зоны в зону проводимости.
- Определение плотности электронов. По положению пиков плазмонных потерь, используя формулу (26), можно вычислить плотность электронов в твердом теле, при условии, что эффективная масса электрона близка массе свободного электрона.
- Химический анализ и распределение элементов по глубине. Положение плазмонных пиков индивидуально для каждого вещества, что позволяет идентифицировать различные элементы. С другой стороны, глубина зондирования зависит от первоначальной энергии падающих электронов, что дает возможность определять профиль элементов в образце по глубине, меняя энергию зондирующего пучка.

В данной работе измерения СХПЭЭ производились на установке XSAM-800 (Kratos Analytical), которая совмещает в себе комплекс ИЛО, РФЭС и СХПЭЭ, что позволило проводить измерения тонкопленочных образцов BaTiO_3 методом СХПЭЭ *in situ*, т.е. в процессе роста без прерывания вакуумного цикла. Подробнее об измерениях методом СХПЭЭ см. в Разделе 4.1.

Глава 3. Создание структур на основе BaTiO_3 методом импульсного лазерного осаждения

3.1. Выращивание и исследование структур BaTiO_3/Fe

Как уже было сказано в Разделе 1.4 литературного обзора, структуры СЭ/ФМ представляют особый интерес с точки зрения возможных эффектов взаимного влияния электрических и магнитных свойств СЭ и ФМ материалов на их границе раздела, а система BaTiO_3/Fe является одной из наиболее интересных, т.к. именно для нее было теоретически предсказано наличие магнитоэлектрического эффекта [60].

Свойства границы раздела для проявления этих эффектов играют значительную роль, поэтому в рамках данной работы особое внимание уделялось исследованию химической и электронной структур границ раздела BaTiO_3/Fe в образцах, выращенными методом ИЛО.

3.1.1. Процедура роста и структурные свойства систем BaTiO_3/Fe

Тонкопленочные образцы BaTiO_3/Fe были выращены методом ИЛО со следующими параметрами лазера: YAG:Nd лазер ($\lambda = 1064$ нм) в режиме модуляции добротности, время импульса $\tau = 15$ нс, энергия импульса $E = 50 - 200$ мДж, частота импульсов $f = 5 - 50$ Гц. Подложки $\text{MgO}(100)$ для роста были предварительно промыты в смеси изопропилового спирта с ацетоном в ультразвуковой ванне, после чего отожджены в вакуумной камере в атмосфере кислорода $P \sim 10^{-1}$ Па при температуре $T = 500^\circ\text{C}$. После чего слой Fe был выращен распылением из мишени Fe в сверхвысоком вакууме $P \sim 10^{-5}$ Па. Температура подложки $\text{MgO}(100)$ при росте железа поддерживалась на уровне $T = 270^\circ\text{C}$. Далее поверх слоя Fe выращивался слой BaTiO_3 при температуре $T = 450^\circ\text{C}$ в вакууме $P \sim 10^{-5}$ Па.

При использовании описанной выше методики реализуется эпитаксиальный рост слоя Fe на MgO, что подтверждается спектрами ROP в

режиме каналирования (Рис. 37) и данными рентгеновской дифрактометрии (Рис. 38, Рис. 39).

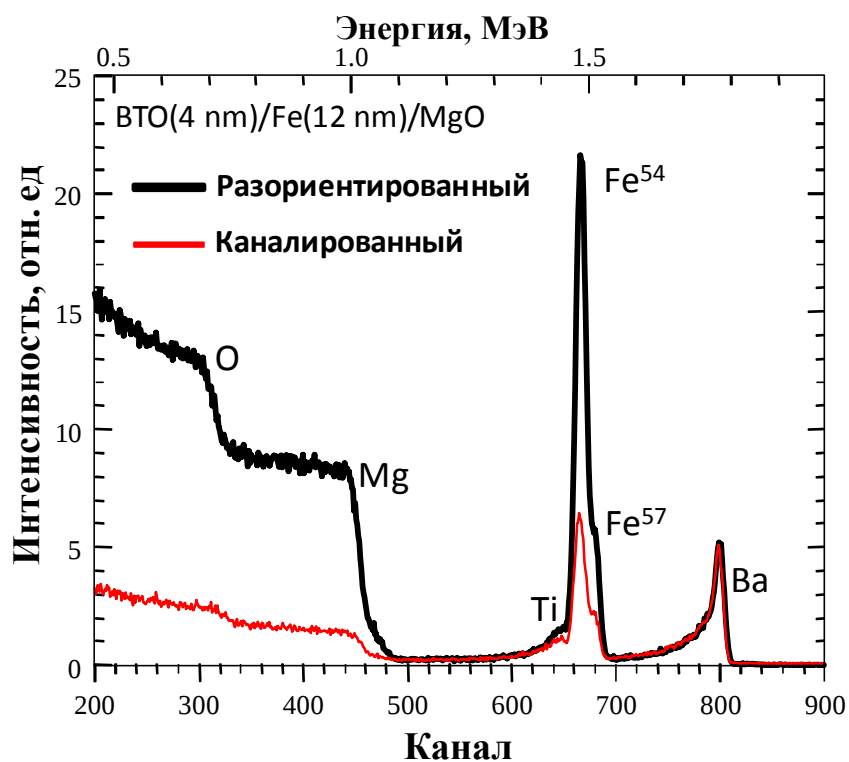


Рис. 37. Спектры обратного резерфордского рассеяния, снятые со структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}/\text{MgO}(100)$

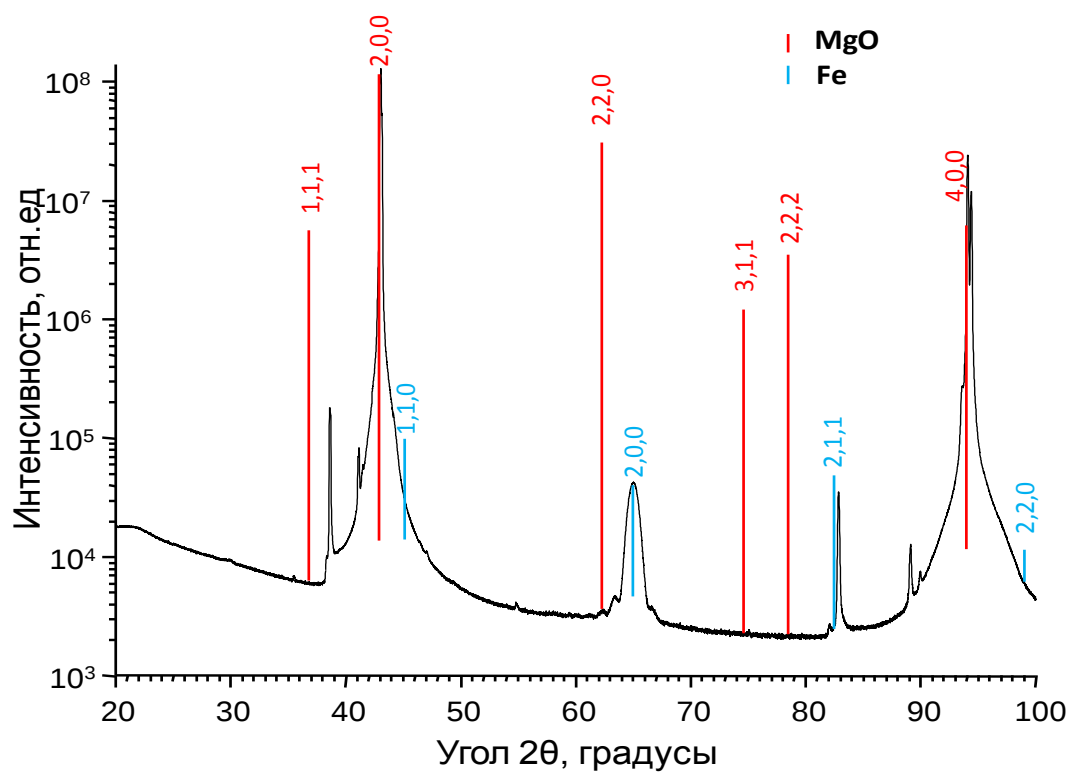


Рис. 38. Спектр рентгеновской дифракции, снятый со структуры Fe(15 нм)/MgO(100). Отсутствие пиков Fe, отвечающих другим кристаллографическим направлениям кроме (2,0,0), а также характерные толщинные осцилляции пика (2,0,0) железа свидетельствуют о текстурированности слоя железа на MgO.

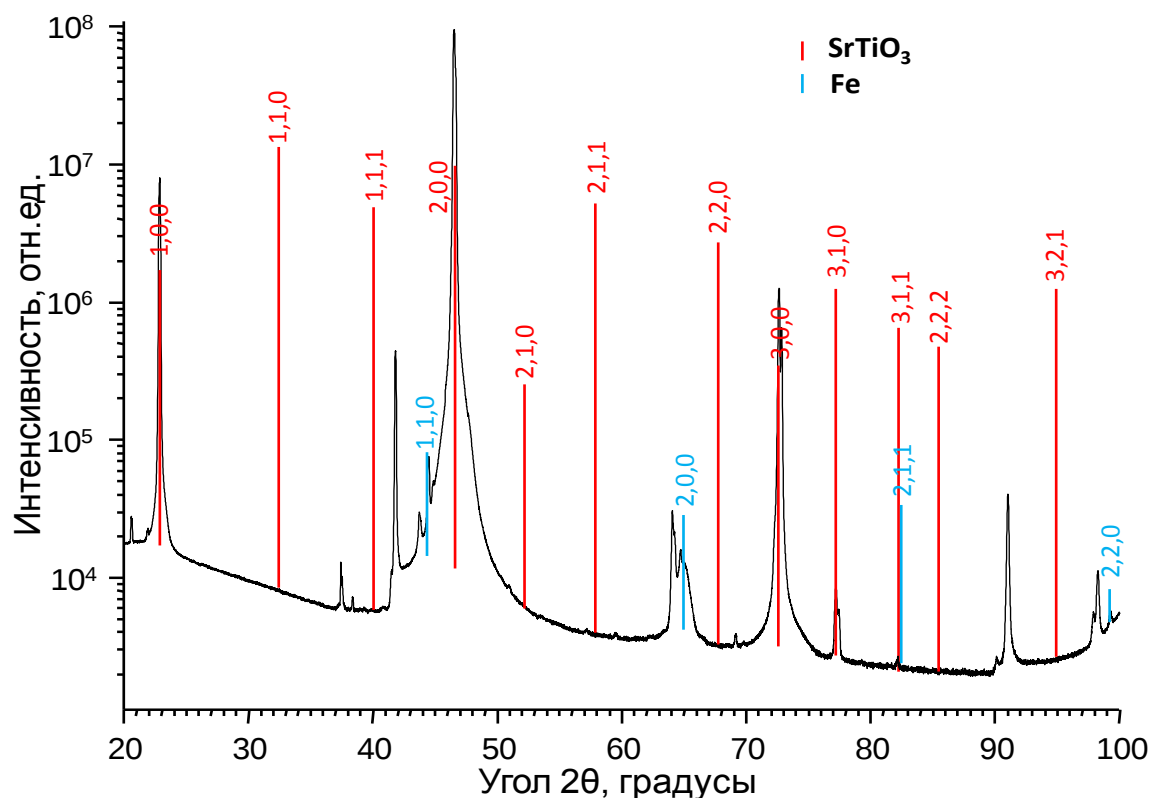


Рис. 39. Спектр рентгеновской дифракции, снятый со структуры Fe(15 нм)/SrTiO₃(100).

Слой BaTiO₃, выращенный поверх эпитаксиального подслоя Fe, является нанокристаллическим с характерными размерами кристаллитов $\sim 10^1 - 10^2$ нм.

В дополнение были изготовлены образцы с обратной структурой границы раздела BaTiO₃/Fe: слой Fe растился на слой BaTiO₃, выращенный предварительно на структуре Pt/MgO(100). Для обоих вариантов границы раздела слой Fe был выращен с использованием обогащенных мишеней ⁵⁴Fe и ⁵⁷Fe таким образом, чтобы на границе раздела с BaTiO₃ находился маркерный слой ⁵⁷Fe толщиной $\sim 1-3$ нм, а остальная часть слоя Fe состояла из ⁵⁴Fe, как показано на Рис. 40.

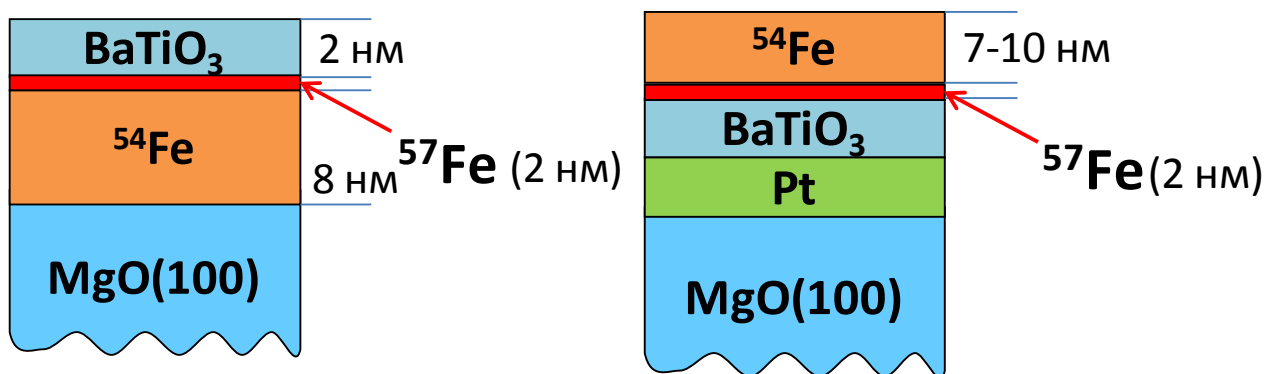


Рис. 40. Схема поперечного среза образцов для исследования границы раздела

BaTiO₃/Fe для случая слоя железа снизу (слева) и железа сверху (справа)

Изотоп ⁵⁷Fe является чувствительным к эффекту Мессбауэра. Образцы с такой структурой использовались для исследования границы раздела BaTiO₃/Fe с помощью метода МСКЭ, о чем подробнее написано ниже.

3.1.2. Сегнетоэлектрические свойства пленок BaTiO₃ на подслое Fe

Исследования сегнетоэлектрических свойств наноразмерных слоёв BaTiO₃ толщиной 2 - 15 нм проводились методом микроскопии пьезоотклика (Рис. 41 в, г) с использованием микроскопа NTegra Aura (NT-MDT) и проводящих кантилеверов NSG03 (NT-MDT) с покрытием PtIr или TiN со следующими характерными параметрами: радиус закругления - 30-40 нм, длина – 130-140 мкм, жесткость – 0.3-6.1 Н/м. Все измерения происходили на атмосфере при комнатной температуре. Поляризация поверхности пленки производилась при скорости 2 мкм/с, с напряжением записи +4 В (при положительном напряжении на кантилевере с заземленным подслоем железа пленка поляризуется *вниз*). Площадь записи – 1 х 1 мкм². Затем рядом с поляризованной областью кантилевер проходил площадь 1 х 1 мкм² с обратным напряжением, равным -4 В (поляризация *вверх*).

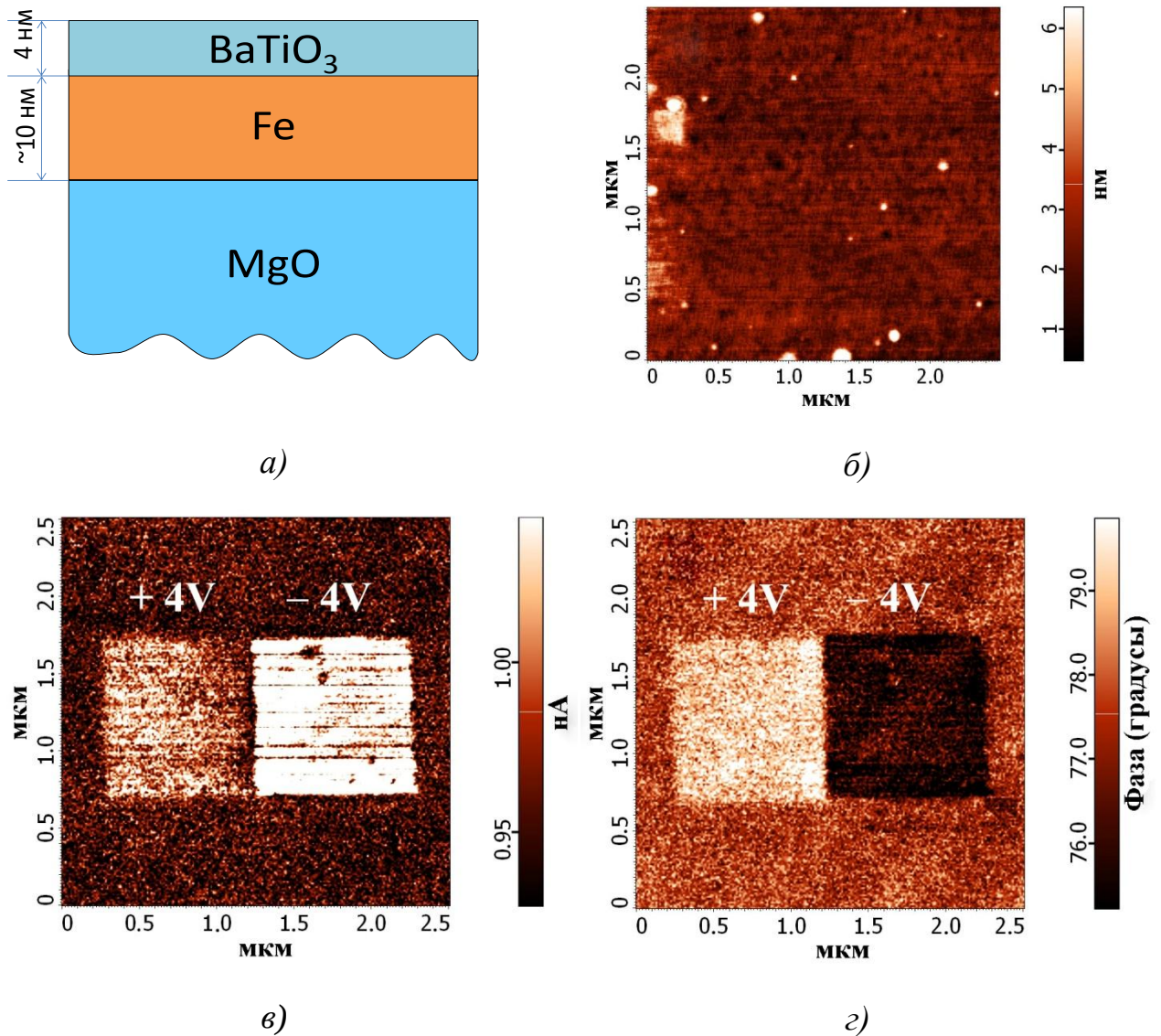


Рис. 41. Структура (а) и рельеф поверхности (б) образца, а также амплитудный (в) и фазовый (г) контрасты пленки BaTiO₃(3 нм) на подслое Fe, полученные методом микроскопии пьезоотклика.

Как видно по карте распределения амплитуды и фазы колебания кантилевера в режиме МПО (Рис. 41 в, г), поляризация поверхности прошла успешно, а области, поляризованные напряжениями с противоположными полярностями принципиально различаются между собой. При этом рельеф поверхности (Рис. 41 б) после зарядки образца не отличается от рельефа поверхности до зарядки, что свидетельствует об отсутствии какого-либо внешнего структурного воздействия кантилевера на поверхность (например, царапания поверхности образца). Кроме того, стоит отметить, что фазовый

контраст противоположно поляризованных областей составляет $4-5^\circ$ (в отличие от 180° контраста для идеального случая). Это объясняется поликристаллической структурой пленки BaTiO_3 (см. данные РОР, Рис. 37), выращенной на подслое Fe, что приводит к низкой эффективности поляризации из-за наличия произвольно направленных доменов малых размеров. Для сравнения для эпитаксиальных пленок BaTiO_3 значение фазового контраста составило $\approx 180^\circ$ (подробнее см. в разделе 3.2.2).

Также были проведены эксперименты по переполяризации пленок BaTiO_3 , выращенных на подслое Fe. Для этого на образце $\text{BaTiO}_3(2 \text{ нм})/\text{Fe}(10 \text{ нм})/\text{MgO}(100)$ поляризовалась область $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ напряжением $+3 \text{ В}$ (поляризация *вниз*) со скоростью 2 мкм/с . После чего в центре данной области производилась переполяризация области площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ напряжением -3 В (переполяризация *вверх*) со скоростью прохода 1.4 мкм/с . После этого снималась карта распределения фазы нормальных колебаний кантилевера в режиме МПО (Рис. 42, слева) и карта распределения поверхностного потенциала (Рис. 42, справа). На полученных изображениях отчетливо видны две области с противоположно направленными векторами поляризации пленки BaTiO_3 , что свидетельствует о том, что направление поляризации полученных пленок может быть задано приложением внешних полей и изменено позже приложением полей обратной полярности.

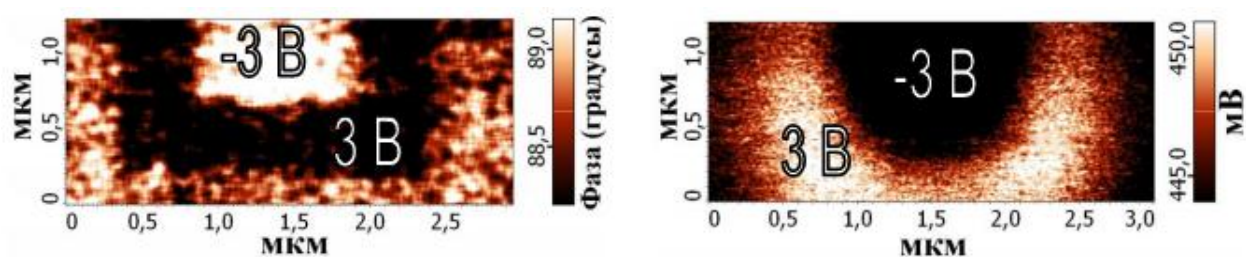


Рис. 42. Карта распределения фазы колебаний кантилевера (слева) и карта распределения поверхностного потенциала (справа) образца $\text{BaTiO}_3(2 \text{ нм})/\text{Fe}(10 \text{ нм})/\text{MgO}(100)$ после переполяризации

Стабильность поляризации пленки исследовалась позже методом зонда Кельвина. Производилась поляризация двух расположенных рядом областей площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ каждая, а затем исследовалась эволюция

поверхностного заряда в зависимости от времени. Параметры поляризации: скорость поляризации 1.4 мкм/с, прикладываемое напряжение +3 и -3 В для областей слева и справа соответственно. Эволюция поверхностного заряда в течение 17 часов показана на Рис. 43.

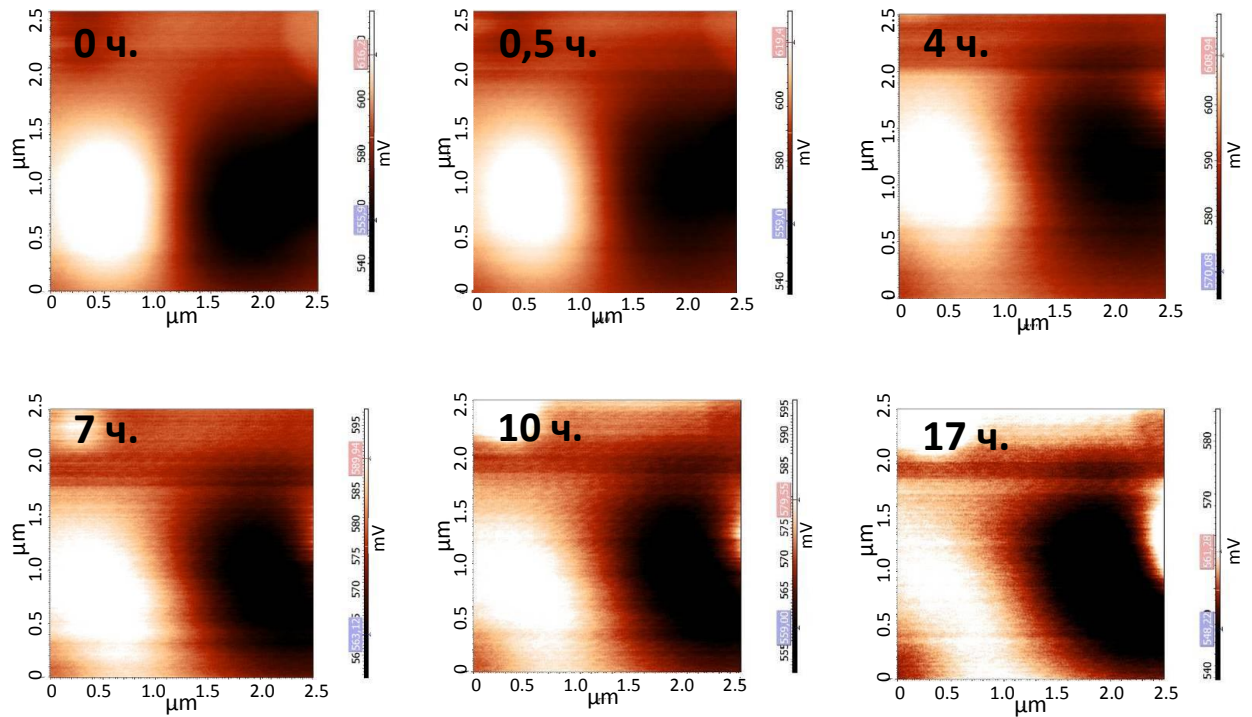


Рис. 43. Эволюция поверхностного заряда в зависимости от времени

На Рис. 44 показаны профили соответствующих Рис. 43 карт распределения зарядов, измеренные вдоль линии, проходящей горизонтально через центры заряженных областей.

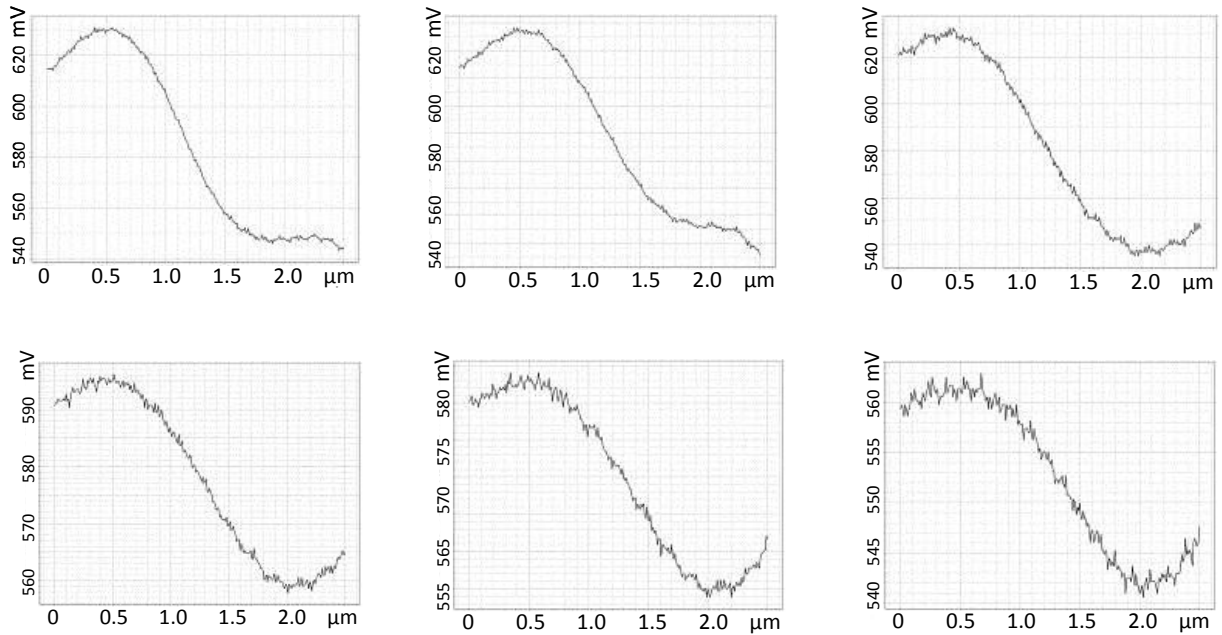


Рис. 44. Профили соответствующих карт распределения поверхностного потенциала, измеренные вдоль линии, проходящей через центры заряженных областей

Результаты этих исследований показывают, что с течением времени форма заряженных областей незначительно деградирует, однако сами области сохраняют направление своей поляризации и принципиально не различаются спустя 17 часов. Стоит также отметить, что каждое промежуточное измерение профиля негативно влияет на стабильность поляризации, деполяризуя поверхность пленки.

На основе полученных результатов была проведена оценка значения величины пьезомодуля для исследуемых пленок. Пьезоэлектрический модуль связывает прикладываемое к пьезоэлектрику напряжение с изменением его физических размеров. В силу анизотропности кристаллических твердых тел, коэффициенты пьезомодуля представляют собой тензор. В общем случае, удлинение пьезоэлектрика можно записать в виде:

$$S_i = d_{ij}E_j \quad (28)$$

где S_i – удлинение вдоль оси i , d_{ij} – пьезоэлектрический тензор, E_j – величина напряженности электрического поля вдоль оси j .

Методом АСМ можно измерить значение коэффициента d_{33} , то есть коэффициент, связывающий удлинение вдоль оси z (направленной перпендикулярно плоскости образца) и напряженность электрического поля вдоль оси z . Используя карту распределения амплитуды вертикальных колебаний кантилевера, можно оценить это значение по формуле:

$$d_{33} = \frac{A}{\gamma \cdot U_{\omega}} \cdot \frac{a}{h} \quad (29)$$

где A [нА] – средняя амплитуда нормальных колебаний кантилевера на поляризованной области, γ [нА/нм] – чувствительность оптического детектора, U_{ω} [В] – амплитуда переменного напряжения, при котором выполнялись измерения методом микроскопии пьезоотклика, $a = 0.404$ нм – постоянная решетки BaTiO_3 [95], h [нм] – толщина пленки. Для исследуемых пленок BaTiO_3 было получено значение пьезомодуля: $d_{33} = 1.7 \pm 0.4$ пкм/В, что соответствует значениям, наблюдаемым в других работах по исследованию тонкопленочного BaTiO_3 .

3.1.3. Свойства границы раздела BaTiO_3/Fe

Возникновение магнитоэлектрического взаимодействия в структурах СЭ/ФМ обусловлено эффектами на границе раздела СЭ/ФМ, ограниченной единицами монослоев. В частности, для системы BaTiO_3/Fe было теоретически предсказано возникновение сильной связи магнитных и электрических свойств Fe и BaTiO_3 , обусловленной гибридизацией электронных состояний атомов Fe и Ti вблизи границы раздела [60,96,97,98]. Изменение положения атома Ti (*к* слою или *от* слоя Fe) при переполяризации слоя BaTiO_3 вызывает изменение электронных состояний и магнитного момента приграничных атомов. Также было показано, что наличие монослоев оксида железа сильно влияет на величину магнитоэлектрического эффекта [99,100,101].

Кроме того, структура границы раздела металл/СЭ важна для реализации сегнетоэлектрического туннельного перехода, требующей

химически и морфологически резкого интерфейса металл/СЭ. В рамках данной работы были исследованы химическая и электронная структура границы раздела BaTiO_3/Fe комбинацией методов МСКЭ, РФЭС и ВЭРФЭС, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Как было сказано в Разделе 3.1.1, образцы BaTiO_3/Fe были выращены в двух конфигурациях: железо снизу (структура $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}/\text{MgO}(100)$) и железо сверху (структура $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}(100)$). В обоих случаях слой Fe вблизи слоя BaTiO_3 состоял из железа, обогащенного мессбауэрским изотопом ^{57}Fe (1 – 3 нм), а остальная часть слоя состояла из изотопа ^{54}Fe . Это дает возможность исследования химической и магнитной структуры 2 - 6 монослоев железа, находящихся вблизи границы раздела с BaTiO_3 , отдельно от остального слоя методом МСКЭ. Целью исследований методом МСКЭ было определить химическое состояние железа вблизи BaTiO_3 и направление магнитного момента слоя железа.

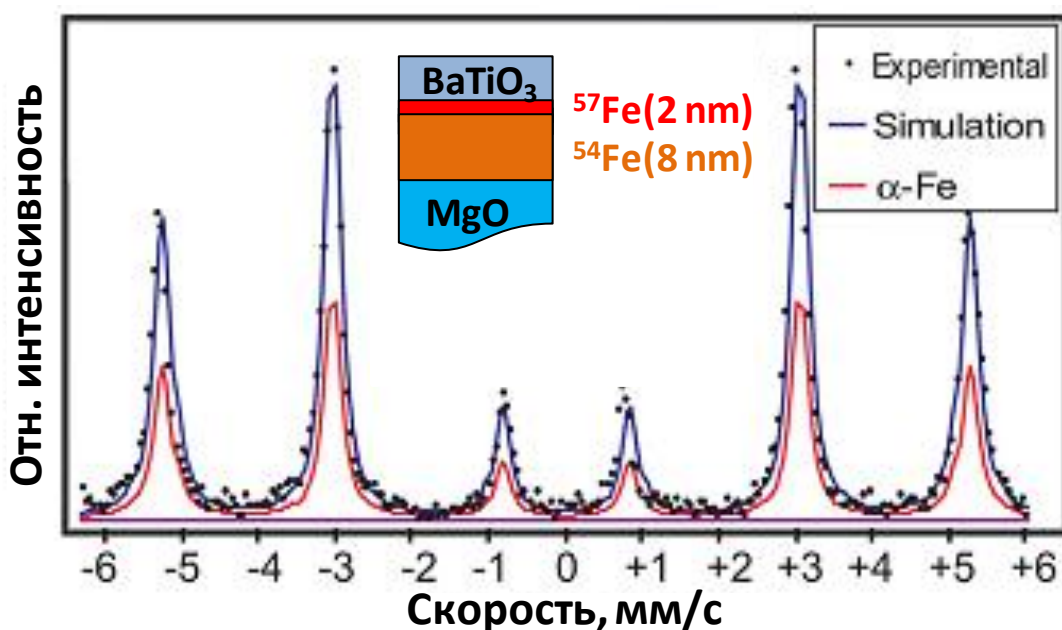


Рис. 45. Спектр МСКЭ структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}/\text{MgO}$ с маркерным слоем ^{57}Fe в контакте с BaTiO_3 при комнатной температуре и параметры линий

Мёссбауэровский спектр образца 1 (BaTiO_3 поверх Fe) показан на Рис. 45 и представляет собой классический спектр α -железа, что свидетельствует о том, что маркерный слой железа находится в полностью металлическом

состоянии, т.е. граница раздела BaTiO_3/Fe представляет собой химически резкую границу без присутствия какого-либо слоя оксида железа на границе раздела. Кроме того, соотношение пиков, равное 3:4:1:1:4:3 говорит о направлении магнитного момента в слое Fe, который ориентирован в плоскости пленки. Все измерения производились с использованием лавинообразного детектора с параллельными электродами с использованием $\text{He} + 10\% \text{CH}_4$ в качестве активного газа.

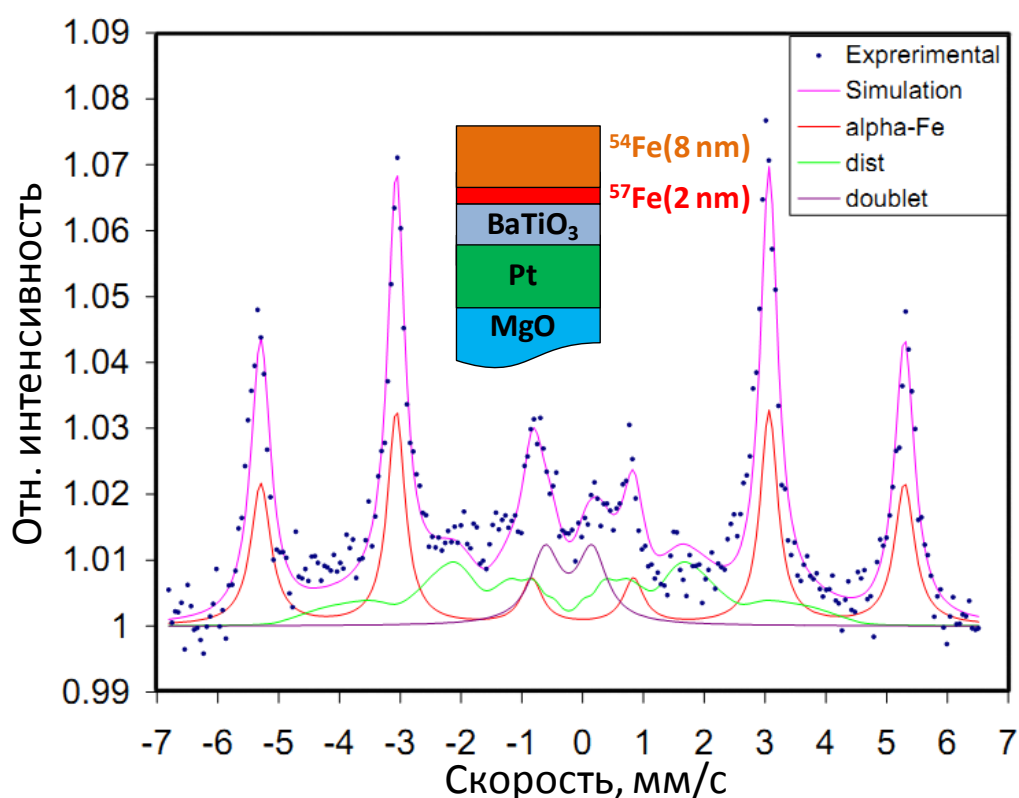


Рис. 46. Спектр МСКЭ структуры $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$ с маркерным слоем ^{57}Fe в контакте с BaTiO_3 при комнатной температуре

Спектр МСКЭ для обратной системы (железо сверху) приведен на Рис. 46. Как видно, наблюдается отличие от случая обратной очередности слоев, который проявляется в небольшом вкладе парамагнитного дублета, соответствующего оксиду железа. Интенсивность парамагнитного дублета гораздо меньше, чем α -железа, что, при общей толщине мессбауэровского ^{57}Fe $d \approx 2$ нм, позволяет сделать вывод, что примерно один приграничный монослой Fe в контакте с BaTiO_3 представляет собой фазу оксида железа. Причина этого может заключаться в процедуре роста образца методом ИЛО,

когда активная плазма Fe осаждается на поверхность пленки BaTiO_3 и более подвержена окислению, чем в случае осаждения BaTiO_3 поверх Fe.

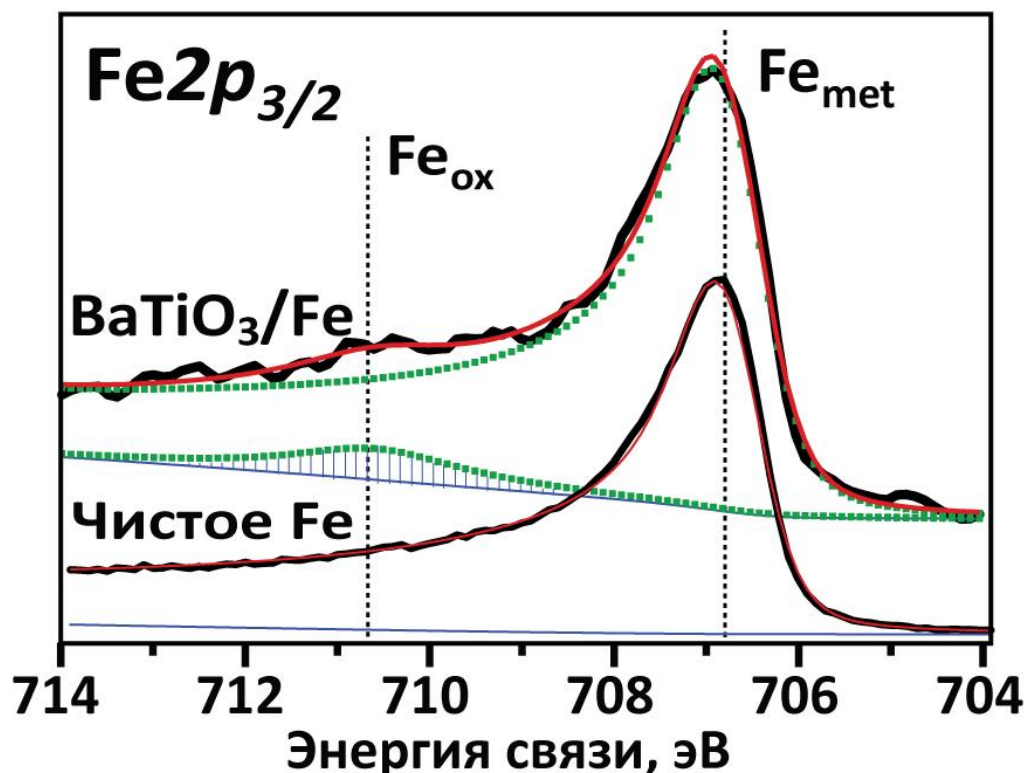


Рис. 47. Линия $\text{Fe}2p_{3/2}$ ВЭРФЭС спектра, снятого со структуры $\text{BaTiO}_3(5 \text{ нм})/\text{Fe}(12 \text{ нм})/\text{MgO}$ при скользящей геометрии выхода фотоэлектронов (угол выхода относительно нормали к поверхности $\theta = 70^\circ$). Снизу показана линия $\text{Fe}2p_{3/2}$ спектра, снятого с опорного чистого металлического железа.

Данные ВЭРФЭС, снятые со структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}/\text{MgO}(100)$, также свидетельствуют о практически полном отсутствии промежуточного слоя оксида железа. На Рис. 47 показан спектр ВЭРФЭС, снятый со структуры $\text{BaTiO}_3(5 \text{ нм})/\text{Fe}(12 \text{ нм})/\text{MgO}$. Поскольку глубина детектирования фотоэлектронов достигает 15-20 нм при использовании высоких энергий, спектр был снят при скользящей геометрии, чтобы быть более чувствительным к железу, находящемуся вблизи границы раздела BaTiO_3/Fe , и уменьшить вклад «глубокого» железа. Для сравнения был снят спектр ВЭРФЭС с объемного образца чистого железа, поверхность которого была очищена *in situ* ионным пучком Ag^+ . Линия металлического железа соответствует энергии связи $E = 706.76 \pm 0.05 \text{ эВ}$ и имеет характерную

асимметрию [102], которая была фитирована с использованием модели Дониака-Сунджича [103]. Положение пика, отвечающего за оксид железа, соответствует энергии связи $E = 710.7 \pm 0.1$ эВ. Соотношение площадей пиков окисленного и металлического железа с учетом используемой геометрии измерения свидетельствует об отсутствии промежуточного слоя оксида железа на границе раздела BaTiO_3/Fe (слабый пик оксида железа соответствует монослою атомов Fe, находящихся вблизи границы раздела).

Изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Рис. 48), снятое со структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}/\text{MgO}(100)$, подтверждает отсутствие переходного слоя либо перемешивания слоев BaTiO_3 и Fe.

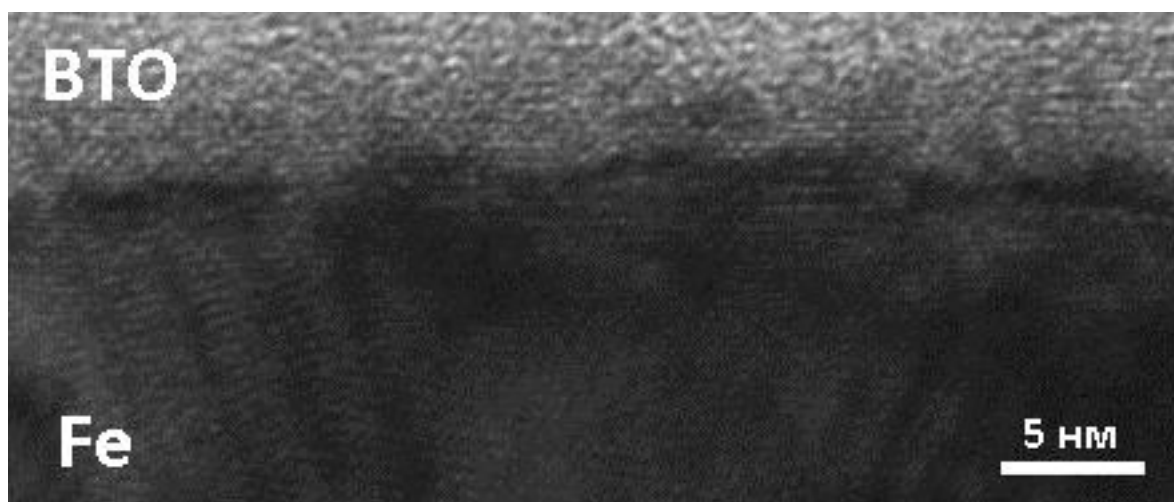


Рис. 48. Изображение просвечивающей электронной микроскопии, снятое с границы раздела BaTiO_3/Fe структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}/\text{MgO}(100)$

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о химической и морфологической резкости границы раздела BaTiO_3/Fe в образцах $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}/\text{MgO}(100)$ и $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}(100)$, выращенных импульсным лазерным осаждением.

3.1.4. Электронная структура границы раздела BaTiO_3/Fe

Несмотря на то, что система BaTiO_3/Fe достаточно популярна как композитная система СЭ/ФМ [60,98,62,59,64,104,105,106], сведений об электронной структуре раздела в такой системе до сих пор не было. В то же время, характеристики сегнетоэлектрического туннельного перехода

напрямую зависят от профиля потенциального барьера системы металл/СЭ/металл, который определяется взаимным расположением зон на границах раздела металл/СЭ. Поэтому в рамках данной работы были проведены измерения по определению электронной структуры границы раздела BaTiO₃/Fe методом ВЭРФЭС.

Методика определения электронной структуры была описана Краутом [107]. Суть метода заключается в следующем: допустим необходимо определить взаимное расположение зон на границе раздела двух материалов (металла и диэлектрика). Для этого сначала снимаются РФЭС спектры исходных двух материалов в отдельности, из которых определяется расстояние от основного уровня металла до уровня Ферми $(E_{Me} - E_F)_{Me}$ и расстояние от основного уровня диэлектрика до края валентной зоны $(E_{diel} - E_{VB})_{diel}$. После чего измеряется РФЭС спектр гетероструктуры металл/диэлектрик и определяется расстояние между основными линиями металла и диэлектрика $(E_{diel} - E_{Me})_{hetero}$ (Рис. 49). Таким образом, зная расстояния между линиями РФЭС спектров, можно определить расстояние от края валентной зоны диэлектрика до уровня Ферми металла по формуле:

$$VBO = (E_{Me} - E_F)_{Me} - (E_{diel} - E_{Me})_{hetero} - (E_{diel} - E_{VB})_{diel} \quad (30)$$

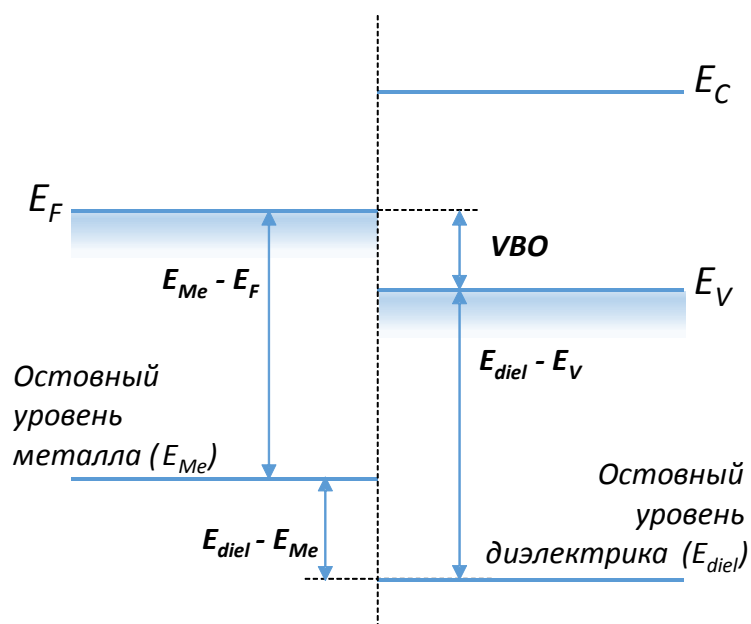


Рис. 49. Взаимное расположение зон на границе раздела металл/диэлектрик.

VBO (valence band offset) – расстояние от уровня Ферми до края валентной зоны

Для определения взаимного расположения зон на границе раздела BaTiO_3/Fe было подготовлено несколько образцов: 1) пленка BaTiO_3 (15 нм), выращенная на высоколегированном проводящем монокристалле $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}(100)$; 2) объемный образец железа; 3) структура BaTiO_3 (5 нм)/ Fe (12 нм)/ $\text{MgO}(100)$. Режимы роста пленок были аналогичны режимам, описанным выше. Для каждого из образцов снимались спектры ВЭРФЭС, а именно взаимное расположение основных линий $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{Ti}2p_{3/2}$, края валентной зоны BaTiO_3 и уровня Ферми железа.

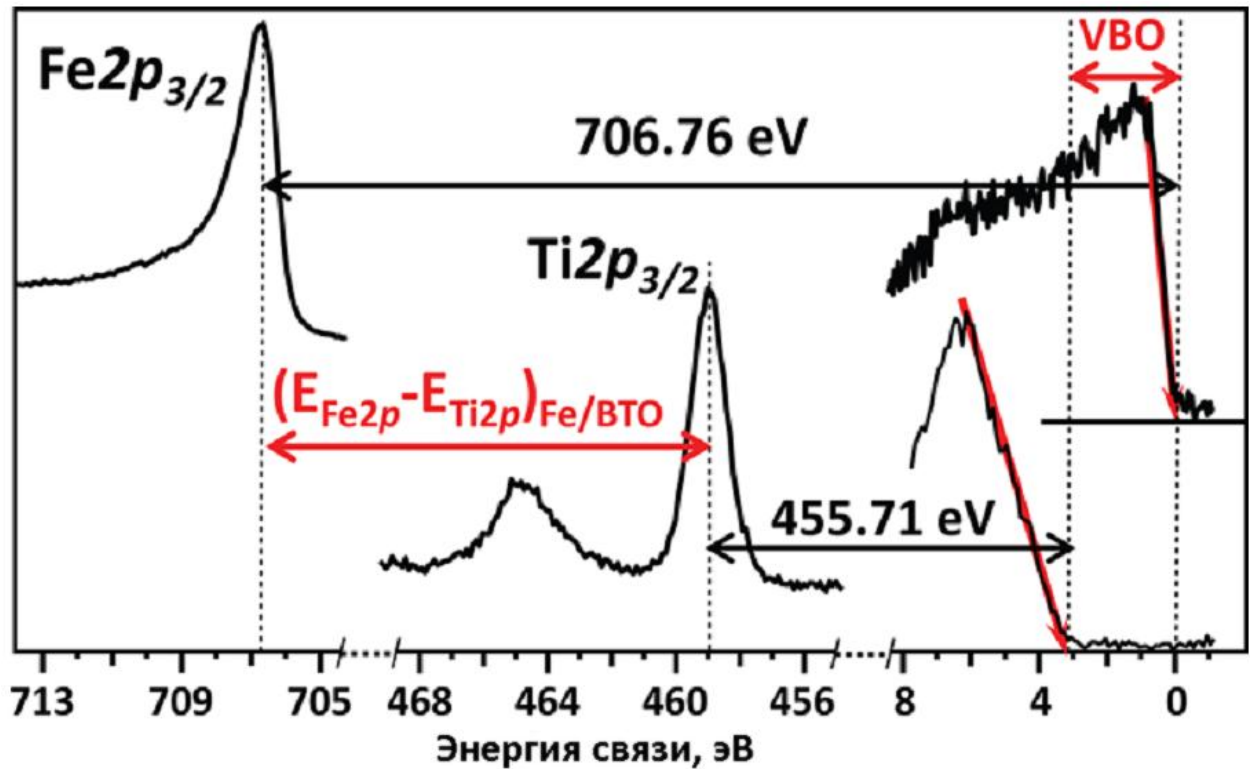


Рис. 50. Спектры ВЭРФЭС объемного образца Fe (сверху) и пленки BaTiO₃ на SrTiO₃ (снизу).

На Рис. 50 представлены ВЭРФЭС спектры образца объемного железа, поверхность которого была предварительно очищена ионным пучком от слоя оксида, и пленки BaTiO₃ на подложке SrTiO₃:Nb. Все спектры были калиброваны по положению линии золота Au4f_{7/2} с энергией связи $E_{\text{Au}4f_{7/2}} = 84.0$ эВ и были фитированы с помощью программного обеспечения UNIFIT. Из спектров чистого железа было получено расстояние от основного уровня Fe2p_{3/2} до уровня Ферми, которое составило $E_{\text{Fe}2p_{3/2}} - E_F = 706.76$ эВ. Из спектров для пленки BaTiO₃ было рассчитано положение основного уровня Ti2p_{3/2} относительно края валентной зоны BaTiO₃: $E_{\text{Ti}2p_{3/2}} - \text{VB} = 455.71$ эВ. Для структуры BaTiO₃(5 нм)/Fe(12 нм)/MgO(100) было определено значение $E_{\text{Fe}2p_{3/2}} - E_{\text{Ti}2p_{3/2}} = 247.85$ эВ. На Рис. 51 показана восстановленная электронная структура границы раздела BaTiO₃/Fe. Величина барьера подсчитана как $(E_g - \text{VBO})$, где ширина запрещенной зоны титаната бария взято равным $E_g = 4.3$ эВ. Подробнее об измерении ширины запрещенной зоны см. в Разделе 4.1.

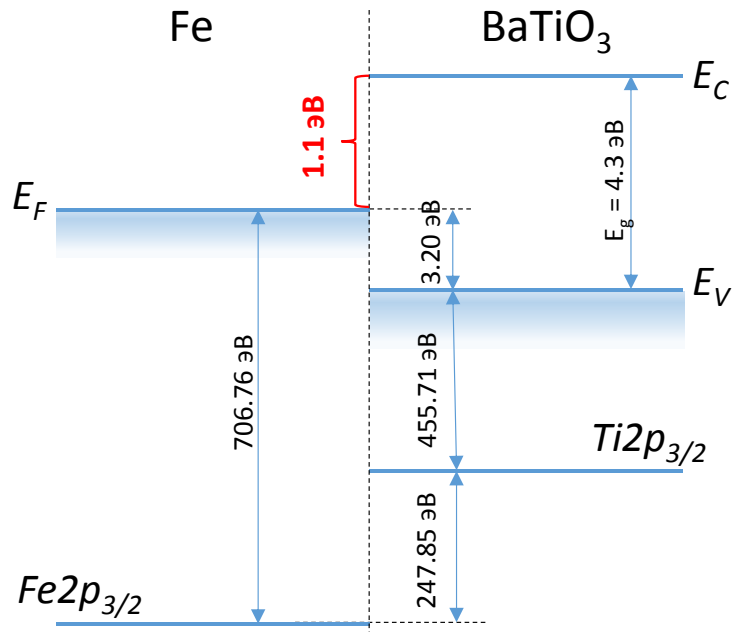


Рис. 51. Взаимное расположение зон на границе раздела Fe/BaTiO₃. Значение ширины запрещенной зоны BaTiO₃ взято равным $E_g = 4.3$ эВ.

Таким образом, была экспериментально определена высота потенциального барьера Fe/BaTiO₃, которую должен преодолевать электрон при туннелировании через барьер в сегнетоэлектрическом туннельном переходе Fe/BaTiO₃/металл.

3.2. Выращивание и исследование структур BaTiO₃/Pt

Эпитаксиальная структура слоя титаната бария является одним из критических параметров для реализации сегнетоэлектрического туннельного перехода на основе BaTiO₃. Для реализации эпитаксиального роста необходимо выполнение определенных условий роста, таких как соответствие параметров решеток материалов подложки, подслоя металла и самого титаната бария, а также повышенная температура подложки во время напыления пленки. В Таблица 2 приведены параметры решеток материалов, которые могут быть использованы при росте тонкопленочного эпитаксиального BaTiO₃.

Таблица 2. Параметры решетки некоторых основных материалов используемых при создании структур СЭ/металл

Материал	Структура решетки	Параметр решетки
Титанат бария, BaTiO ₃	Тетрагональная	a=3.992 Å, c=4.036 Å
Титанат стронция, SrTiO ₃	Кубическая	a=3.905 Å
Оксид магния, MgO	Кубическая	a=4.213 Å
Железо, Fe	Кубическая	a=2.866 Å
Платина, Pt	Кубическая	a=3.920 Å
Магнетит, Fe ₃ O ₄	Кубическая	a=8.397 Å
Алюминат лантана, LaAlO ₃	Кубическая	a=3.79 Å
Алюминат иттрия, YAlO ₃	Ромбическая	a=5.176 Å, b=5.307 Å, c=7.355 Å
Рутенит стронция, SrRuO ₃	Кубическая	a=3.93 Å
La _{0.66} Sr _{0.33} MnO ₃	Кубическая	a=3.824 Å
NdGaO ₃	Ромбическая	a=5.426 Å, b=5.496 Å, c=7.707 Å

В опубликованных ранее работах по исследованию тонкопленочных структур BaTiO₃/металл в качестве нижнего металлического электрода использовались, как правило, оксидные материалы, такие как La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃, SrRuO₃, SrTiO₃:Nb [17,18,59,20,108]. Выбор оксидного материала в качестве нижнего проводящего электрода оправдан, как правило, необходимостью роста слоя BaTiO₃ в условиях повышенной температуры в атмосфере кислорода для минимизации возможности образования кислородных вакансий. Большинство простых металлов подвержены окислению в таких условиях, что приводит к образованию слоя оксида на границе раздела BaTiO₃/металл и нарушению эпитаксиального роста.

В рамках данной работы, однако, была предложена и выращена система BaTiO₃/Pt, которая не была экспериментально реализована до сих пор. Рассогласование кристаллических решеток BaTiO₃ и Pt составляет $(a_{\text{BaTiO}_3} - a_{\text{Pt}}) / a_{\text{Pt}} \approx 1.8\%$. Кроме того параметр решетки платины меньше, чем у титаната бария ($a_{\text{Pt}} = 3.920 \text{ Å}$, $a_{\text{BaTiO}_3} = 3.992 \text{ Å}$), что означает, что при

эпитаксиальном росте слой BaTiO_3 на Pt находится под сжимающими напряжениями, направленными вдоль поверхности, что, как было показано в работе [44], усиливает сегнетоэлектрические свойства тонкопленочного BaTiO_3 за счет увеличения тетрагональности. Платина как благородный металл не подвержена окислению в кислороде, что позволяет рассчитывать на получение химически резкой границы раздела BaTiO_3/Pt при выращивании слоя BaTiO_3 в атмосфере кислорода.

3.2.1. Процедура роста и структурные свойства систем BaTiO_3/Pt

Тонкопленочные образцы BaTiO_3/Pt были выращены методом ИЛО в следующих режимах: 2-я гармоника YAG:Nd лазера в режиме модуляции добротности ($\lambda = 532$ нм, время импульса $\tau = 18$ нс, энергия импульса $E = 77$ мДж, частота импульсов $f = 50$ Гц) использовалась для выращивания слоя Pt и 4-я гармоника ($\lambda = 266$ нм, время импульса $\tau = 7$ нс, энергия импульса $E = 65$ мДж, частота импульсов $f = 10$ Гц) использовалась для выращивания слоя BaTiO_3 . Подложки $\text{MgO}(100)$ для роста были предварительно промыты в смеси изопропилового спирта с ацетоном в ультразвуковой ванне, после чего отожжены в вакуумной камере в атмосфере кислорода $P \sim 10^{-1}$ Па при температуре $T = 500^\circ\text{C}$. После чего слой Pt был выращен распылением из мишени Pt в сверхвысоком вакууме $P \sim 10^{-5}$ Па. Температура подложки $\text{MgO}(100)$ при росте платины поддерживалась на уровне $T = 270^\circ\text{C}$. Далее поверх слоя Pt выращивался слой BaTiO_3 при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода $P_{\text{O}_2} \sim 10^2$ Па, с последующим отжигом при той же температуре в кислороде $P_{\text{O}_2} \sim 10^2 - 10^4$ бар. Рост слоя BaTiO_3 в кислороде необходим для уменьшения количества вакансий кислорода в слое BaTiO_3 . Если в случае с ростом BaTiO_3 на Fe рост в атмосфере кислорода был невозможен, т.к. тогда бы образовывался оксид железа на границе раздела, то в случае роста на Pt использование кислорода как реактивной среды для роста пленки допустимо и не приводит к образованию оксида металла. Ниже

в Разделе 3.2.4 будет показано, какое влияние оказывает отжиг пленок в кислороде на электронные свойства границы раздела BaTiO_3/Pt .

Использование 2-й и 4-й гармоник лазера позволило увеличить эффективность абляции мишени BaTiO_3 за счет увеличения энергии кванта лазерного излучения ($E_1 \approx 1.16$ эВ, $E_2 \approx 2.33$ эВ, $E_4 \approx 4.66$ эВ), что повышает эффективность плазмообразования и уменьшает количество капель материала аблируемой мишени на поверхности образца.

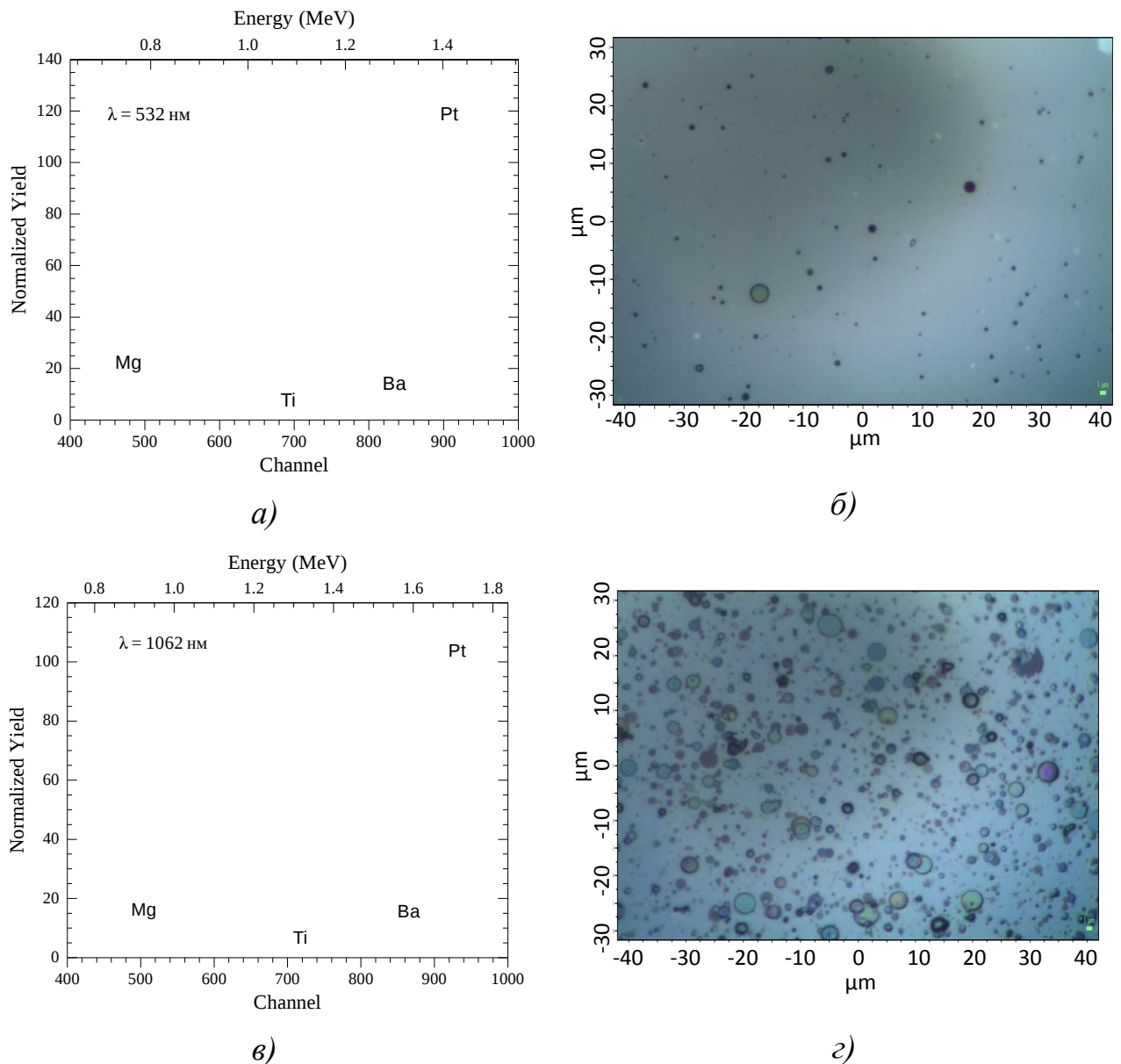


Рис. 52. Спектры ROP (а, в) и изображения оптической микроскопии (б, г) структур $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$ одинаковой толщины, выращенных с использованием длины волны $\lambda = 532$ нм (сверху) и $\lambda = 1064$ нм (снизу). Область скана фотографии 60×80 мкм²

На Рис. 52 представлены спектры РОР и изображения оптической микроскопии структур $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$ одинаковых по толщине, выращенных с использованием второй и первой гармоник YAG: Nd лазера при росте слоя BaTiO_3 . Задний фронт пика Ва на спектрах РОР отвечает за шероховатость пленки: чем больше задний фронт, тем большее количество ионов рассеивается на неровностях (каплях) пленки в данный диапазон энергий. Сравнение спектров РОР и микроскопии с двух образцов наглядно демонстрирует уменьшение количества капель мишени на поверхности образца при использовании более коротковолнового излучения для испарения мишени.

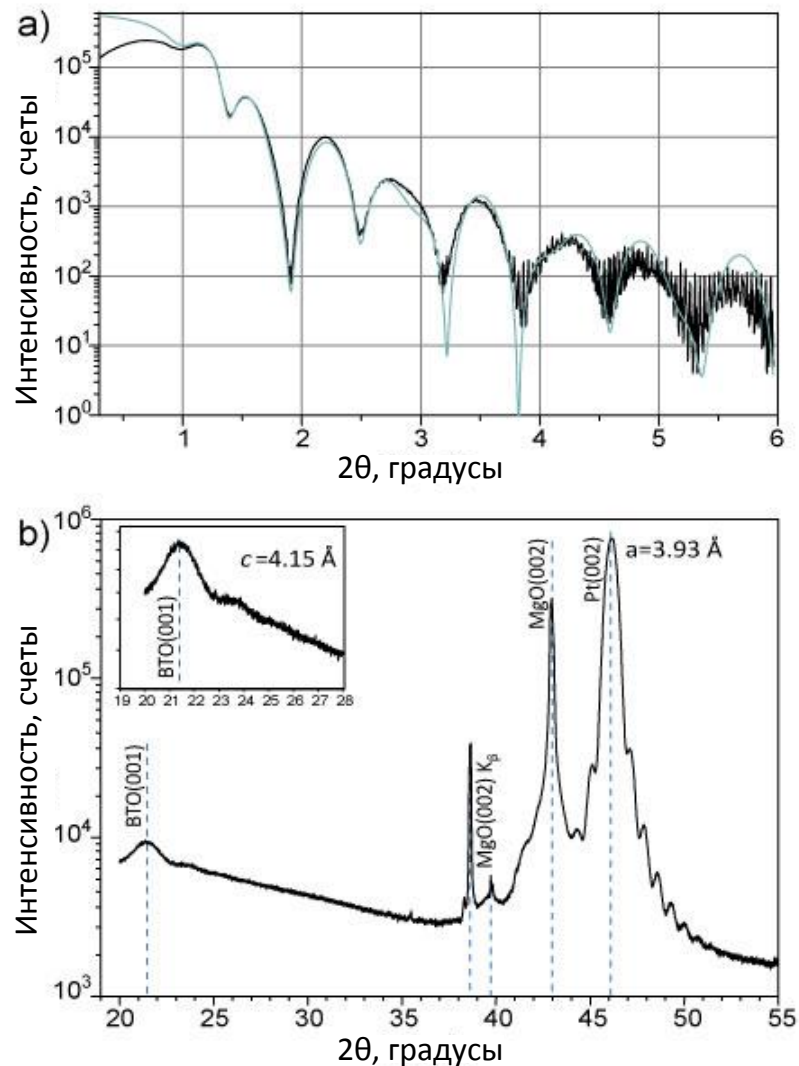


Рис. 53. Кривая рефлектометрии (а) и θ - 2θ дифрактограмма (б) структуры $\text{BaTiO}_3(8 \text{ нм})/\text{Pt}(12 \text{ нм})/\text{MgO}(100)$.

Калибровка скоростей осаждения происходила с использованием методов РОР и рентгеновской рефлектометрии. На Рис. 53, *а* показана кривая рефлектометрии структуры BaTiO₃/Pt/MgO и результаты фитирования ее при толщинах слоев BaTiO₃ (8 нм, $\rho = 5.49 \text{ г/см}^3$, шероховатость слоя RMS = 0) и Pt (12 нм, $\rho = 21.67 \text{ г/см}^3$, шероховатость слоя RMS = 0). Высокий контраст осцилляций свидетельствует о гладкости слоев Pt и BaTiO₃.

Дифрактограмма на Рис. 53, *б* демонстрирует наличие дифракционных пиков BaTiO₃ и Pt только ориентации (001) и (002), сопровождающихся характерными осцилляциями пиков, что свидетельствует об эпитаксиальной структуре образца. Параметры решеток в направлении нормали к поверхности были рассчитаны из положения пиков и составили $a_{Pt} = 3.93 \text{ \AA}$ и $c_{BTO} = 4.15 \text{ \AA}$. Значения параметров решеток свидетельствуют о том, что слой Pt находится в практически полностью релаксированном состоянии (параметр решетки объемной Pt $a_{Pt} = 3.92 \text{ \AA}$), в то время решетка BaTiO₃ сжата в направлении поверхности пленки. Исходя из предположения о том, что объем элементарной ячейки остается неизменным, параметр решетки a_{BTO} для титаната бария можно рассчитать следующим образом:

$$(a_{BTO})_{film} = \sqrt{\frac{(a_{BTO})_{bulk}^2 (c_{BTO})_{bulk}}{(c_{BTO})_{film}}} = \sqrt{\frac{3.992^2 \cdot 4.036}{4.15}} = 3.937 \text{ \AA}, \quad (31)$$

где $(a_{BTO})_{bulk} = 3.992 \text{ \AA}$, $(c_{BTO})_{bulk} = 4.036 \text{ \AA}$ – параметры решетки объемного BaTiO₃, а $(c_{BTO})_{film} = 4.15 \text{ \AA}$ – один из параметров решетки тонкой пленки BaTiO₃, определенный экспериментально. Таким образом, параметр решетки a в тонкопленочном титанате бария практически совпадает с параметром решетки нижнего слоя Pt и при этом меньше на 1.3%, чем в объемном титанате, что указывает на то, что пленка находится в сжатом состоянии и стабилизирована подслоем платины вследствие эпитаксиального роста. Коэффициент тетрагональности элементарной ячейки $k_t = c/a$ для эпитаксиальной тонкой пленки BaTiO₃ составляет $k_t = 4.15 \text{ \AA} / 3.94 \text{ \AA} \approx 1.053$, что примерно на 4% больше, чем аналогичный коэффициент

тетрагональности для объемного титаната бария ($k_t = 4.036\text{\AA}/3.992\text{\AA} = 1.011$). Как было отмечено выше, повышение тетрагональности способствует усилению сегнетоэлектрических свойств в тонких пленках сегнетоэлектриков по сравнению с объемными сегнетоэлектриками.

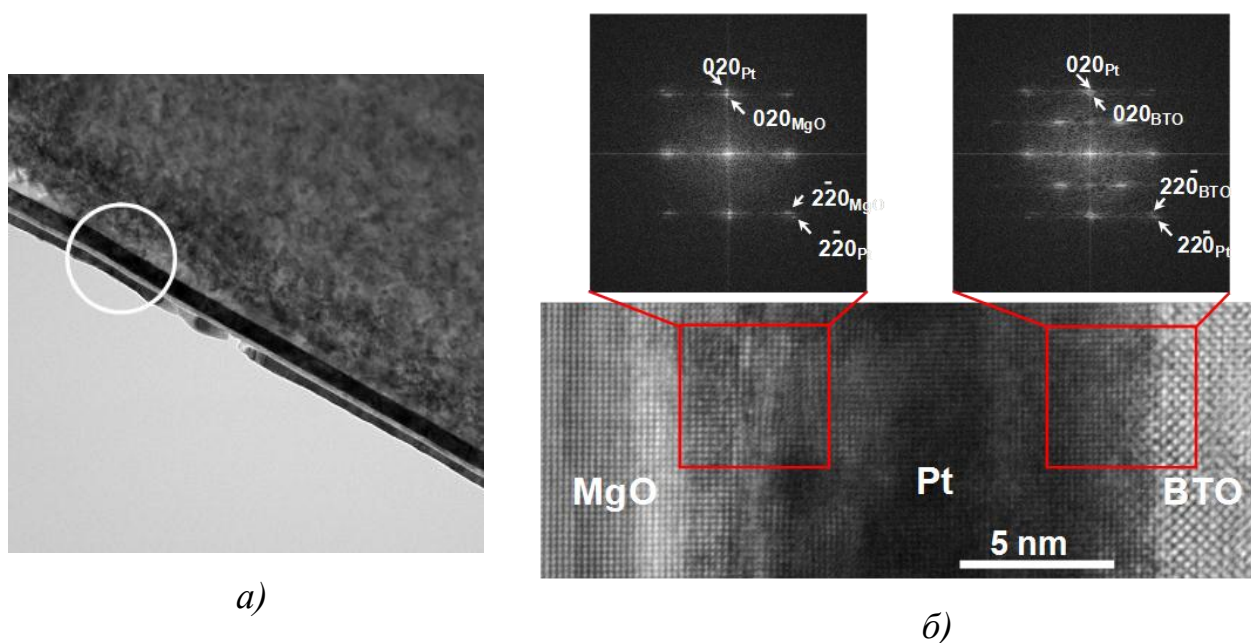


Рис. 54. а) Изображение ПЭМ структуры $\text{Au}(7\text{ нм})/\text{BaTiO}_3(3\text{ нм})/\text{Pt}(12\text{ нм})/\text{MgO}(100)$. б) Изображение ПЭМ высокого разрешения эпитаксиальной структуры $\text{BTO}(4\text{ нм})/\text{Pt}(15\text{ нм})/\text{MgO}(100)$ и Фурье преобразования выделенных частей изображения.

Кроме того, были сняты изображения ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения поперечного среза структур $(\text{Au})/\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$ (Рис. 54). Данные результаты свидетельствуют о том, что реализуется послойный рост пленки Pt на подложке MgO и пленки BaTiO_3 на подслое Pt (Рис. 54, а). Кроме того, результаты еще раз демонстрируют эпитаксиальную природу структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$, выращенной по описанной выше процедуре, а также свидетельствуют о резкости границы раздела BaTiO_3/Pt и отсутствии перемешивания слоев.

3.2.2. Сегнетоэлектрические свойства пленок BaTiO_3 на подслое Pt

Использование 4-й гармоники излучения YAG: Nd лазера ($\lambda = 266\text{ нм}$) при выращивании слоя BaTiO_3 позволяет еще больше снизить количество

капель и добиться малой шероховатости пленок даже при больших толщинах пленок, что положительно сказывается и на сегнетоэлектрических свойствах. Кроме того, эпитаксиальная структура пленок BaTiO_3 , выращенных на подслое Pt, также способствует увеличению сегнетоэлектрических характеристик за счет ориентации пленки (по сравнению с пленками BaTiO_3 на Fe). На Рис. 55 показан рельеф поверхности одного из образцов BaTiO_3 (10 нм)/Pt (15 нм)/MgO, полученный методом АСМ. Среднеквадратичное отклонение по поверхности, измеренное на области размером $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ составило 0.6 нм.

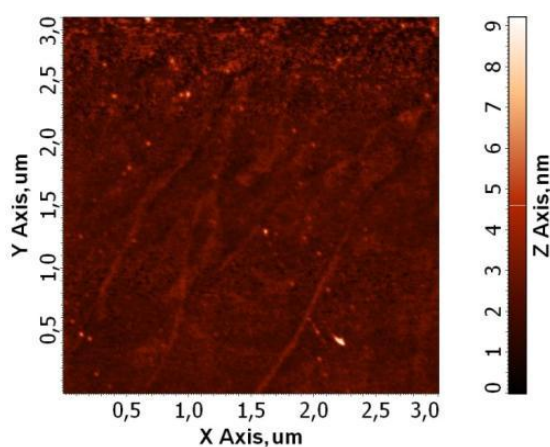


Рис. 55. Рельеф поверхности образца ВТО(10 нм)/Pt(15 нм)/MgO

На этом же образце были исследованы СЭ свойства методом МПО. Для исследования процессов переполяризации была создана квадратная область размером $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ с вектором поляризации, направленным вверх, путем сканирования этой области в контактном режиме с постоянным напряжением смещения $V = -2.5 \text{ В}$ (напряжение подавалось на зонд, платиновый подслой был заземлен), с последующим созданием внутри данного квадрата области размером $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ с вектором поляризации направленным вниз (напряжение поляризации $V = +2.5 \text{ В}$). Параметры переменного напряжения при проведении эксперимента: $V_{amp} = 3 \text{ В}$, $f = 628 \text{ кГц}$. На Рис. 56 а и б показаны амплитудный и фазовый отклики кантилевера при измерениях МПО. Площадь за пределами внутренней области $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ не была переполяризована и находится в состоянии *as grown*. В то же время область

1x1 мкм² была заведомо поляризована вниз описанными выше напряжениями.

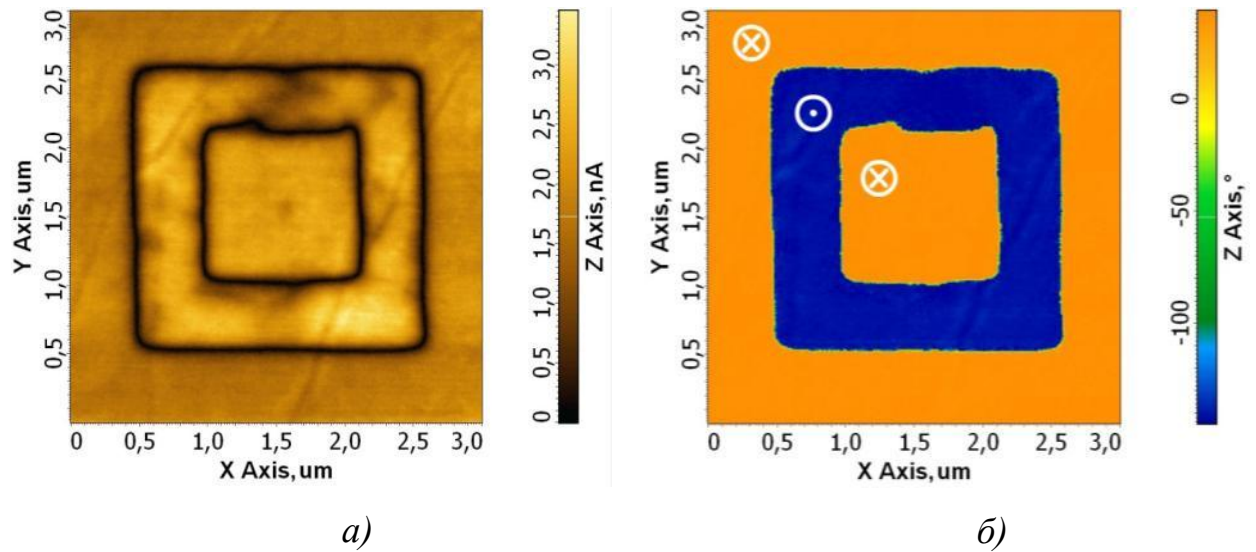


Рис. 56. Карта распределения амплитуды (а) и фазы (б) колебаний кантилевера АСМ. Стрелками показано направление электрической поляризации BaTiO_3 в разных областях пленки.

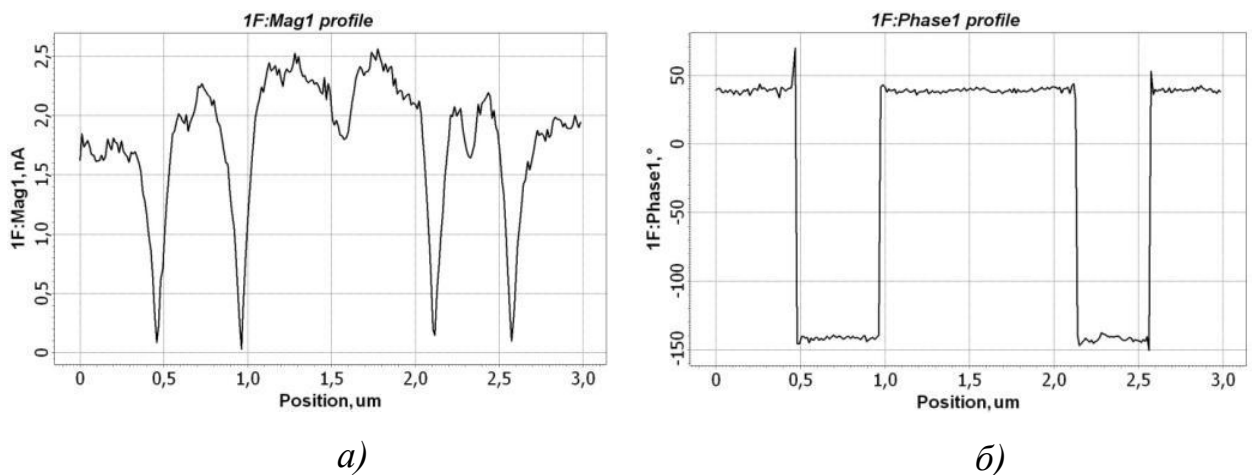


Рис. 57. Профиль амплитудного(а) и фазового (б) отклика вдоль горизонтали поперек реполяризованной области

На Рис. 57 а и б показаны профили амплитудного и фазового отклика вдоль горизонтальной линии, проходящей через реполяризованные области, показанные на Рис. 56. Видно, что фазовый отклик в области *as grown* и в области, заведомо поляризованной вниз, одинаковый. Это говорит о том, что вся пленка BaTiO_3 , выращенная на подслое Pt, представляет собой монокристаллическую пленку и поляризована вниз. Фазовый контраст между

областями, поляризованными в противоположных направлениях составил 180° .

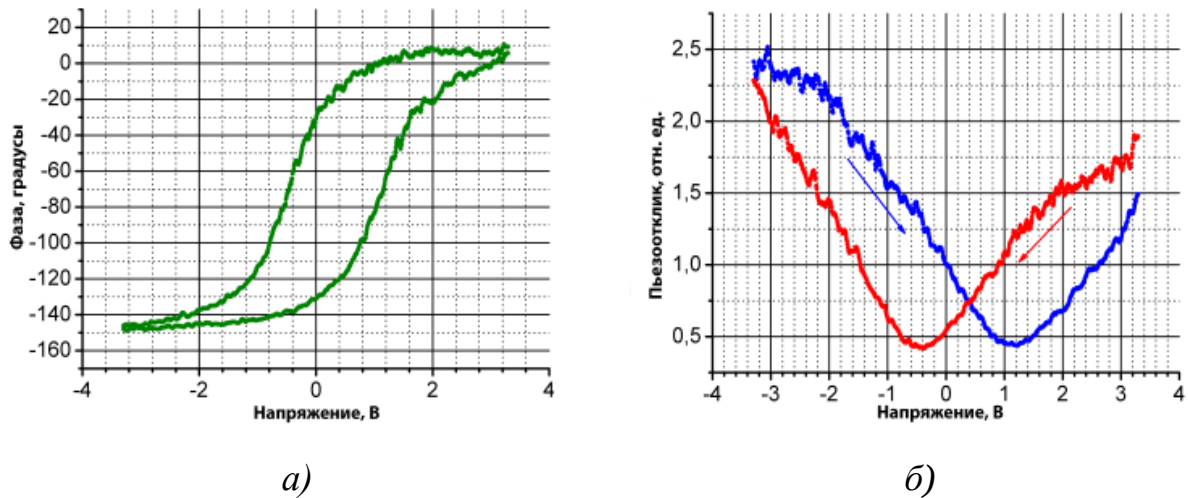


Рис. 58. Петли гистерезиса фазы (а) и амплитуды (б) пьезоотклика 10-нм пленки BaTiO₃, выращенной на подслое Pt

На Рис. 58 показаны петли гистерезиса, снятые с пленки BaTiO₃ толщиной 10 нм, выращенной на подслое Pt. Коэрцитивные напряжения составили -0.5 В и 1.1 В. Асимметрия петель относительно вертикальной оси может быть объяснена контактной разностью потенциалов зонд/образец и разностью работ выхода зонда АСМ и нижнего подслоя Pt. Коэрцитивные напряженности электрического поля, таким образом, можно оценить, как $E \sim U/d = 10^8$ В/м. Для объемного монокристалла титаната бария значение коэрцитивной напряженности электрического поля составляет $E \sim 10^5$ В/м [109], однако известно, что значение коэрцитивной напряженности поля растут с уменьшением толщины сегнетоэлектрика [110].

Таким образом, было показано, что эпитаксиальные пленки титаната бария, выращенные на подслое платины демонстрируют сегнетоэлектрические свойства: могут быть поляризованы и переполяризованы в направлениях вверх и вниз. Первоначальная пленка представляет собой монодоменную пленку, поляризованную *вниз*.

3.2.3. Электронная структура границы раздела BaTiO₃/Pt

Следуя ВЭРФЭС методологии, описанной в Разделе 3.1.4, мы определили взаимное расположение валентных зон на гетероэпитаксиальной границе раздела структуры Pt/BaTiO₃. Для этого также были приготовлены три вида образцов: 1) пленка BaTiO₃(15 нм), выращенная на высоколегированном проводящем монокристалле SrTiO₃:Nb(100); 2) пленка Pt (20 нм), выращенная эпитаксиально на подложке MgO(100); 3) структуры BaTiO₃(3-15 нм)/Pt(10-20 нм)/MgO(100).

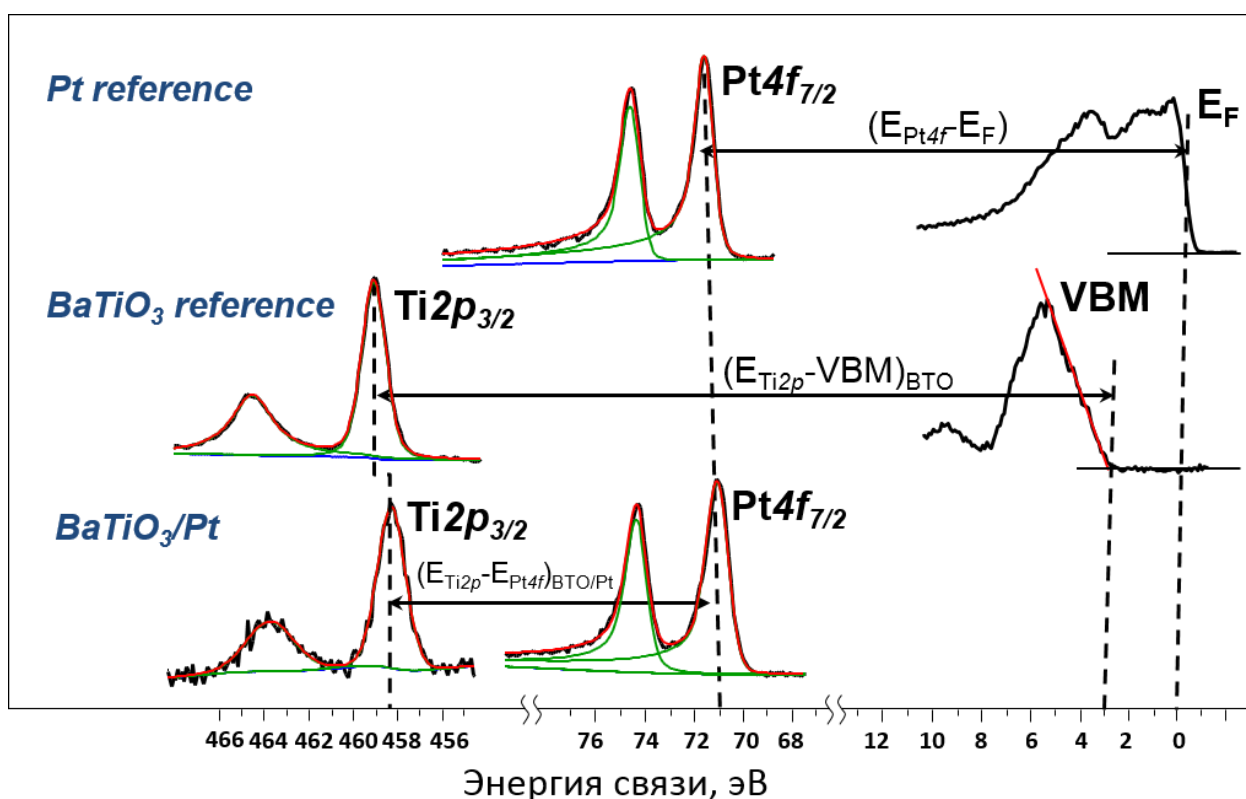


Рис. 59. Спектры ВЭРФЭС пленки Pt на MgO(100) (сверху), пленки BaTiO₃ на SrTiO₃ (посередине) и структуры BaTiO₃/Pt (снизу).

Для вычисления расстояния от края валентной зоны до уровня Ферми платины (VBO – *valence band offset*) была использована формула:

$$VBO = (E_{Pt4f7/2} - E_F)_{Pt} + (E_{Ti2p3/2} - E_{Pt4f7/2})_{BaTiO_3/Pt} - (E_{Ti2p3/2} - E_{VB})_{BaTiO_3} \quad (32)$$

Таким образом, были измерены соответствующие расстояния между основными пиками, уровнем Ферми Pt и краем валентной зоны BaTiO₃ (Рис. 59), которые составили: $(E_{Pt4f7/2} - E_F)_{Pt} = 71.04 \pm 0.05$ эВ, $(E_{Ti2p3/2} - VBM)_{BTO} = 455.71 \pm 0.05$ эВ and $(E_{Pt4f7/2} - E_{Ti2p3/2})_{BTO/Pt} = 387.39 \pm 0.05$ эВ. Расстояние от

края валентной зоны BaTiO_3 до уровня Ферми Pt составило, согласно формуле (32), $VBO_{Pt/BTO} = 2.72 \pm 0.05$ эВ. Величина потенциального барьера $\phi_{Pt/BTO}$ (также известного в зарубежной литературе как CBO - *conduction band offset*) была рассчитана как $\phi_{Pt/BTO} = E_g - VBO$ и составила $\phi_{Pt/BTO} = 1.58$ эВ (Рис. 60), где E_g – ширина запрещенной зоны тонкопленочного BaTiO_3 – была взята равной 4.3 эВ (подробнее об измерении E_g см. в Разделе 4.1)

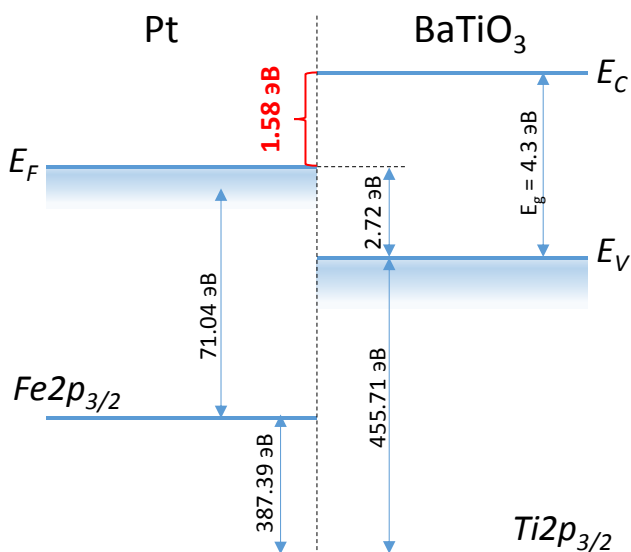


Рис. 60. Электронная зонная диаграмма границы раздела Pt/BaTiO₃ построенная на основе in situ HAXPES и REELS измерениями.

3.2.4. Влияние вакансий кислорода в слое BaTiO₃ на взаимное расположение зон в структуре Pt/BaTiO₃

Количество кислородных вакансий в оксидном материале, в том числе в титанате бария, сильно влияет на проводящие свойства материала. Вакансии могут быть заряжены и мигрировать под действием внешних полей, активно участвуя, таким образом в электронных процессах. Для исследования возможного влияния вакансий кислорода на взаимное расположение зон на границе раздела Pt/BaTiO₃ были проведены РФЭС измерения на образцах BaTiO₃/Pt/MgO(100), приготовленных в различных условиях: пленка BaTiO₃ поверх структуры Pt/MgO(100) была выращена в сверхвысоком вакууме $P \sim 10^{-7}$ мбар при температуре подложки $T = 500^\circ\text{C}$, после чего образец был разрезан на равноценные части, каждая из которых

позже отжигалась в кислороде различного давления при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ в течение одинакового времени (30 мин.). Предполагалось, что первоначальный образец, выращенный в вакууме и не отжигавшийся в кислороде имеет наибольшее число вакансий кислорода, а отжиг в кислороде восстанавливает эти вакансии за счет прихода кислорода в пленку.

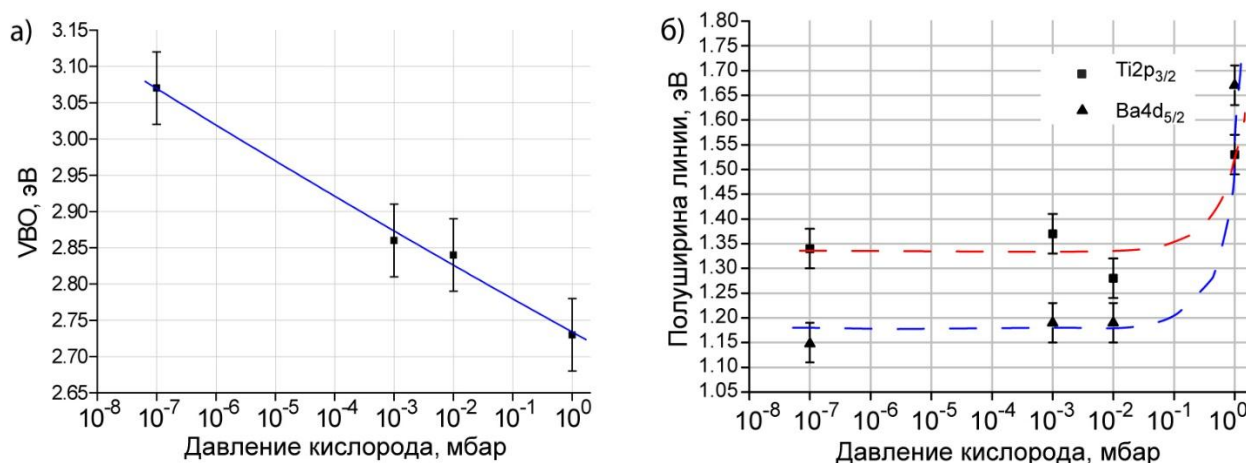


Рис. 61. а) Расстояние от края валентной зоны $BaTiO_3$ до уровня Ферми Pt (V_{BO}) в зависимости от давления кислорода при отжиге; б) ширина РФЭС линий $Ti2p_{3/2}$ и $Ba4d_{5/2}$ на полувысоте в зависимости от давления кислорода при отжиге.

На Рис. 61 показаны зависимости расстояния от края валентной зоны $BaTiO_3$ до уровня Ферми платины и ширины РФЭС линий $Ti2p_{3/2}$ и $Ba4d_{5/2}$ на полувысоте в зависимости от давления кислорода при отжиге. Как видно, взаимное расположение зон, а значит и высота барьера, монотонно изменяются на 0.35 эВ в зависимости от давления кислорода при отжиге, т.е. от концентрации вакансий кислорода. Полученный результат хорошо согласуется с предсказанными в [111] изменениями высоты потенциального барьера на границе раздела Pt/ $SrTiO_3$ на 0.3 эВ при изменении концентрации вакансий кислорода в $SrTiO_3$ в диапазоне $10^{16} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Тот же самый расчет для системы Pt/ $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ дает изменение величины потенциального барьера более чем на 1 эВ в зависимости от концентрации кислородных вакансий [112].

Возможный механизм, который объяснял бы такое поведение заключается в следующем: положительно заряженные подвижные вакансии кислорода приводят к образованию диполя на границе раздела металл/сегнетоэлектрик, который влияет на положение уровня Ферми металла, уменьшая эффективную работу выхода металла (происходит пиннинг уровня Ферми). Соответственно, чем больше концентрация вакансий, тем выше оказывается уровень Ферми, относительно края валентной зоны BaTiO_3 . Кроме того, наличие подвижных заряженных вакансий приводит к экранировке внутреннего поля сегнетоэлектрика, что проявляется в спектрах ВЭРФЭС в виде узких линий $\text{Ba}4d_{5/2}$ и $\text{Ti}2p_{3/2}$. При отжиге в кислороде концентрация вакансий уменьшается и экранировка внутреннего поля сегнетоэлектрика снимается, что приводит к уширению пиков ВЭРФЭС за счет распределения потенциала внутри слоя сегнетоэлектрика (Рис. 61, б).

Таким образом, было показано, что вакансии кислорода участвуют в формировании электронной структуры границы раздела, что позволяет управлять в определенном диапазоне высотой потенциального барьера металл/сегнетоэлектрик, изменяя концентрацию вакансий в сегнетоэлектрике.

Глава 4. Исследование электронных и транспортных свойств тонкопленочных структур на основе BaTiO_3

4.1. Измерение ширины запрещенной зоны тонкопленочного BaTiO_3

Титанат бария является одним из классических сегнетоэлектриков, свойства которого во многом хорошо изучены для объемного материала. Однако известно, что в тонких пленках многие свойства материала меняются. В частности, для тонкопленочных сегнетоэлектриков такие характеристики как параметры решетки, температура фазового перехода, ширина запрещенной зоны и другие могут существенно отличаться [113,44,114,115] от свойств объемного материала. Для тонкопленочного и наногранулированного BaTiO_3 ранее экспериментально наблюдались значения ширины запрещенной зоны, существенно превышающие значение для объемного BaTiO_3 [116,117,118].

Поскольку для приложений СЭТП значение ширины запрещенной зоны сегнетоэлектрического материала являются одним из ключевых параметров, определяющих высоту и профиль потенциального барьера структуры металл/сегнетоэлектрик/металл, были исследованы оптические свойства сверхтонких пленок BaTiO_3 , выращенных методом ИЛО. Была обнаружена зависимость ширины запрещенной зоны, измеренной методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и оптической спектрофотометрии (ОСФМ) от толщины пленки.

Для каждого из методов измерения ширины запрещенной зоны (СХПЭЭ и ОСФМ) были приготовлены соответствующие образцы. Образцы для СХПЭЭ измерений представляли собой структуру $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}(100)$, выращенных по методике, описанной в Разделе 3.2.1, за исключением того, что использовалась первая гармоника YAG:Nd лазера и напыление пленки BaTiO_3 происходило на установке ИЛО XSAM-800 (Kratos Analytical), совмещенной с РФЭС спектрометром. Пленка BaTiO_3 растилась в несколько

шагов, после каждого из которых следовал *in situ* анализ без нарушения вакуумного цикла методами РФЭС и СХПЭЭ.

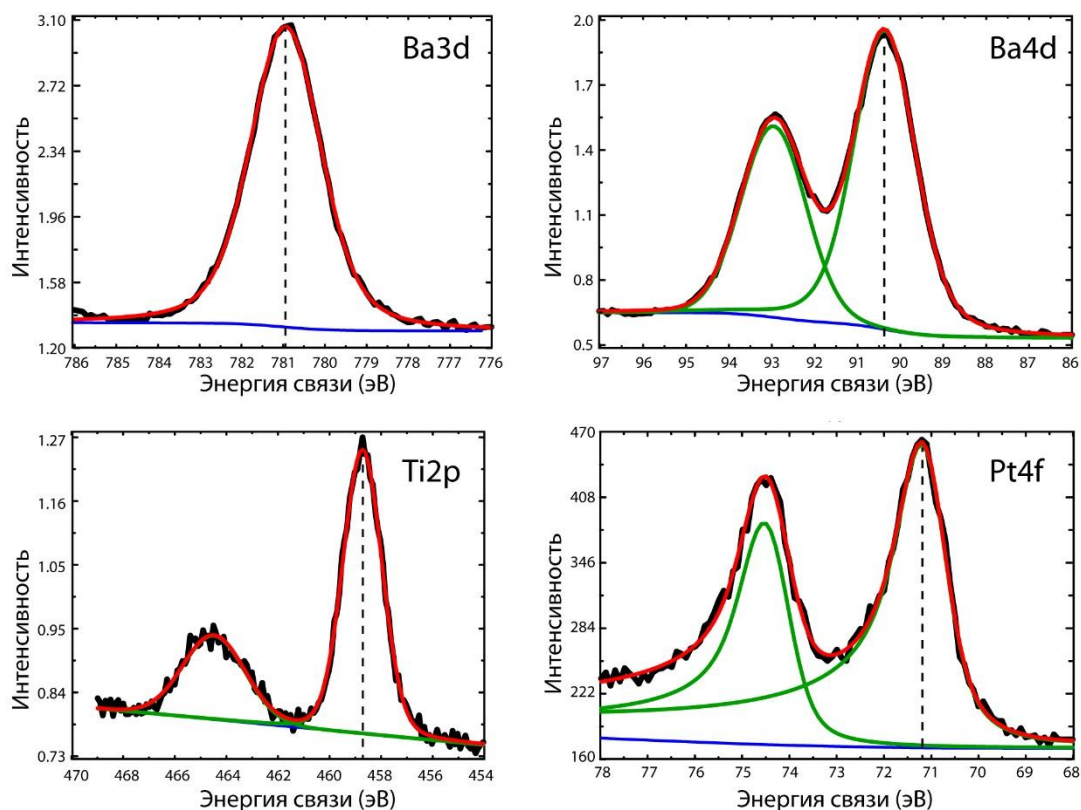


Рис. 62. РФЭС спектры, снятые со структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$ в процессе роста слоя BaTiO_3

РФЭС спектры, снятые на структуре $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$ в процессе роста слоя BaTiO_3 , показаны на Рис. 62. Положение линий было откалибровано относительно положения линии $\text{Pt}4f_{7/2}$ (с энергией связи $E_{\text{Pt}4f_{7/2}} = 71.1$ эВ) нижнего подслоя Pt, соединенного электрически со спектрометром. Положения остальных линий соответствовало значениям: $E_{\text{Ba}3d_{5/2}} = 780.96$ эВ, $E_{\text{Ba}4d_{5/2}} = 90.39$ эВ, $E_{\text{Ti}2p_{3/2}} = 458.74$ эВ. Полученные данные РФЭС свидетельствуют о том, что пленка BaTiO_3 находится в однофазном химическом состоянии, соответствующем стехиометрии BaTiO_3 .

В процессе роста пленки BaTiO_3 было произведено несколько этапов напыления с последующим отжигом, после каждого из которых снимался СХПЭЭ-спектр поверхности образца. Энергия первичного пучка электронов в процессе измерения была выбрана $E = 500$ эВ, ширина на полувысоте составила 0.7 эВ. Метод СХПЭЭ является поверхностно чувствительным, т.к.

при таких энергиях электронного пучка глубина анализа составляет 0.5-1 нм, что позволяет исследовать сверхтонкие пленки. Проведение измерений в одном вакуумном цикле позволяет исключить загрязнение поверхности образца. На Рис. 63 представлены спектры характеристических потерь энергии электронов для разных стадий напыления слоя BaTiO_3 . Конечная толщина (7 нм) слоя BaTiO_3 была измерена *ex situ* и значения промежуточных толщин были рассчитаны из количества импульсов напыления. Для верификации данных СХПЭЭ было проведено измерение СХПЭЭ-спектра с монокристаллического образца BaTiO_3 . Полученная данным методом ширина запрещенной зоны монокристалла BaTiO_3 составила $E_g = 3.4 \pm 0.1$ эВ, что хорошо согласуется со значениями ширины запрещенной зоны для объемного BaTiO_3 , описанными в литературе [119]. В то же время ширина запрещенной зоны для сверхтонких пленок BaTiO_3 , выращенных на подслое Pt сильно отличается и составляет $E_g = 4.6 \pm 0.1$ эВ, для пленки толщиной 1.5 нм.

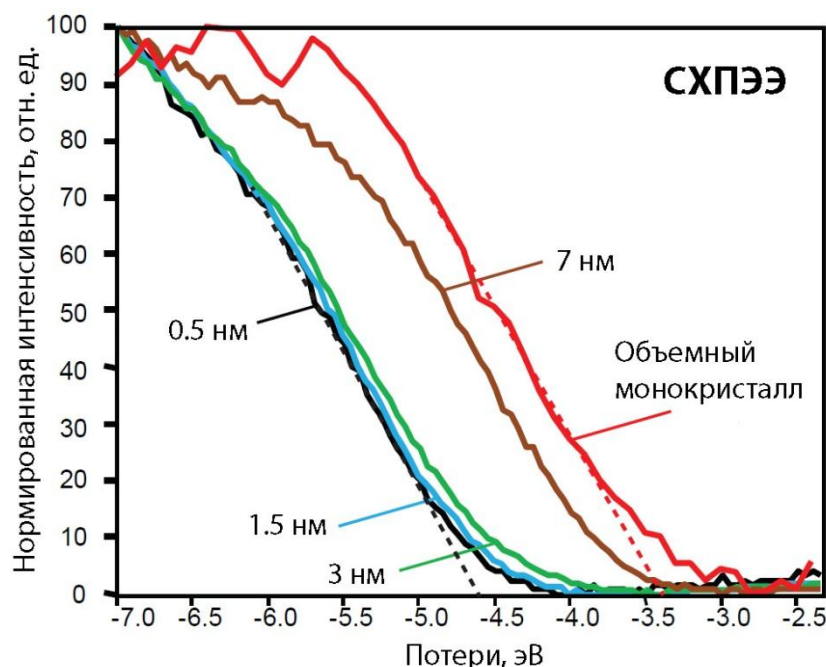


Рис. 63. Спектры характеристических потерь электронов, снятые с поверхности пленок BaTiO_3 различной толщины и монокристалла

В дополнение, были проведены измерения оптических спектров поглощения тонких пленок BaTiO_3 , выращенных на подложках из кварцевого

стекла. Пленки BaTiO_3 для оптических измерений выращивались на кварце без подслоя Pt при температуре подложки $T = 500^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-3}$ мбар с отжигом в кислороде $P_{\text{O}_2} \sim 10^{-1}$ мбар при той же температуре в течение 30 мин. Для измерения ширины запрещенной зоны пленок BaTiO_3 , выращенных на кварце, применялся метод ОСФМ с использованием прибора Specord M 40 (Carl Zeiss Jena). На Рис. 64 а-в показаны зависимости квадрата коэффициента оптического поглощения от энергии кванта для пленок BaTiO_3 различной толщины на кварце, линейная экстраполяция которых дает значение E_g прямого перехода. На Рис. 64 г показаны зависимости ширины запрещенной зоны тонких пленок BaTiO_3 от толщины пленки, измеренные двумя методиками. Зависимость E_g от толщины сохраняется для обоих случаев: с увеличением толщины пленки запрещенная зона уменьшается, приближаясь к значению для объемного материала (измеренная оптически на монокристалле BaTiO_3 $E_g = 3.38$ эВ, согласно статье [119]). Полученные значения ширины запрещенной зоны поликристаллических пленок BaTiO_3 на кварце составили $E_g = 4.70 \pm 0.06$ эВ для 2 нм, $E_g = 4.15 \pm 0.06$ эВ для 4 нм, $E_g = 4.00 \pm 0.06$ эВ для 8 нм. Различия в абсолютных значениях ширины запрещенной зоны тонкопленочного BaTiO_3 , измеренных СХПЭЭ и ОСФМ, могут быть связаны с тем, что измерения СХПЭЭ проводились на текстурированных пленках BaTiO_3 , в то время как оптические измерения проводились на поликристаллических пленках BaTiO_3 .

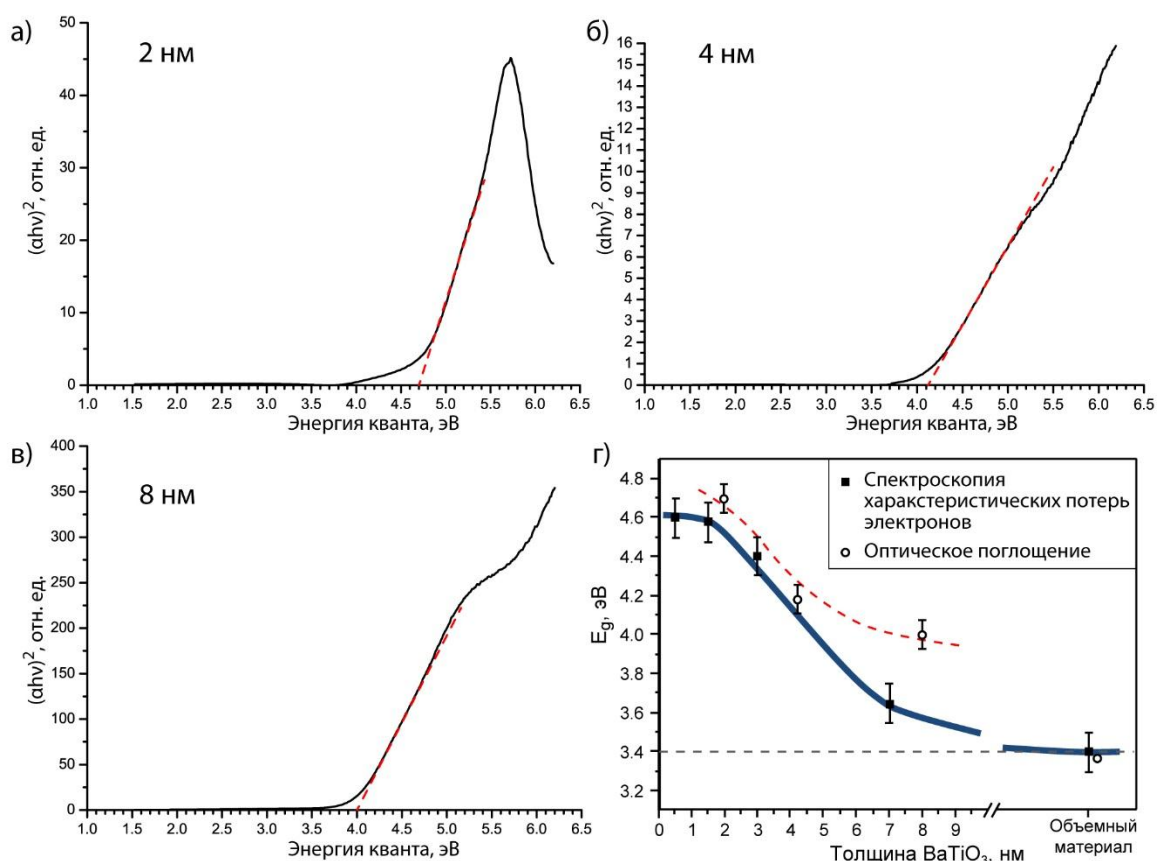


Рис. 64. Оптические спектры поглощения пленок BaTiO_3 различной толщины на кварце (а-в); Зависимость ширины запрещенной зоны сверхтонких пленок BaTiO_3 от толщины (г)

Таким образом, была продемонстрирована зависимость ширины запрещенной зоны титаната бария от толщины пленки. Для толщин пленок $\text{BaTiO}_3 \sim 1 - 3$ нм, характерных для использования в туннельных переходах, экспериментально измеренные значения запрещенной зоны составили $E_g \approx 4.4 \div 4.7$ эВ, что существенно отличается от значения $E_g = 3.4$ эВ для объемного BaTiO_3 . Это различие должно приниматься во внимание при теоретических расчетах и моделировании СЭТП на основе BaTiO_3 . В данной работе полученные значения ширины запрещенной зоны для тонких пленок BaTiO_3 были использованы для восстановления высоты потенциального барьера в структурах металл/ BaTiO_3 (см. Разделы 3.1.4 и 3.2.3).

4.2. Реализация прототипа ячейки памяти на основе сегнетоэлектрического туннельного перехода Cr/BaTiO₃/Pt

В основе эффекта туннельного электросопротивления (ТЭС) лежит зависимость величины туннельного тока через структуру металл/сегнетоэлектрик/металл от направления поляризации СЭ слоя [11,12]. Величину туннельного электросопротивления определяют как отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях $TЭС = R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$. Последние экспериментальные работы показали возможность наблюдения этого эффекта в тонкопленочных структурах на основе BaTiO₃ в качестве туннельного барьера и La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃ и SrRuO₃ в качестве нижнего слоя металла. Такие сегнетоэлектрические туннельные переходы (СЭТП) были реализованы как с использованием зонда АСМ в качестве верхнего контакта [18,120], так и на реальных металлических электродах [20,21].

В данной работе были исследованы транспортные характеристики СЭТП на основе структуры Cr/BaTiO₃/Pt, была продемонстрирована зависимость туннельного тока от направления поляризации СЭ слоя, восстановлено изменение профиля потенциального барьера при изменении поляризации.

4.2.1. Исследование транспортных свойств

При создании СЭТП за основу была взята тонкопленочная структура BaTiO₃(3 нм)/Pt/MgO(100), выращенная по описанной в Разделе 3.2.1 методике. Таким образом, материал нижнего электрода определялся условиями эпитаксиального роста слоя Pt. В качестве материала для верхнего электрода был выбран Cr по причинам большого отличия таких параметров как работа выхода и длина экранирования от аналогичных параметров Pt ($W_{F_{Cr}} = 4.5$ эВ, $W_{F_{Pt}} = 5.6$ эВ – работы выхода, $\lambda_{Cr} \approx 5$ Å, $\lambda_{Pt} \approx 1$ Å). Таким образом, большее различие в указанных параметрах металлов должно способствовать большей величине эффекта.

Одна из проблем при создании верхнего электрода заключается в том, что площадь его должна быть минимальной, т.к. слой BaTiO_3 является неидеальным диэлектриком и имеет утечки по дефектам. При больших площадях контакта токи утечек, не зависящие от направления поляризации BaTiO_3 , становятся сопоставимыми с туннельными токами, величина которых определяется направлением поляризации слоя BaTiO_3 , что приводит к тому, что эффект изменения туннельного тока при переполаризации теряется на фоне токов утечек. Для того, чтобы избежать этого, необходимо минимизировать токи утечек за счет уменьшения площади конденсатора металл/ BaTiO_3 /металл. Использование макроскопических теневых масок для напыления верхних контактов в таком случае не дает удовлетворительных результатов. Для решения этой проблемы были использованы маски, представляющие собой утоненные мембраны Si_3N_4 с вырезанными сфокусированным ионным пучком отверстиями диаметром $d \approx 800$ нм (Рис. 65).

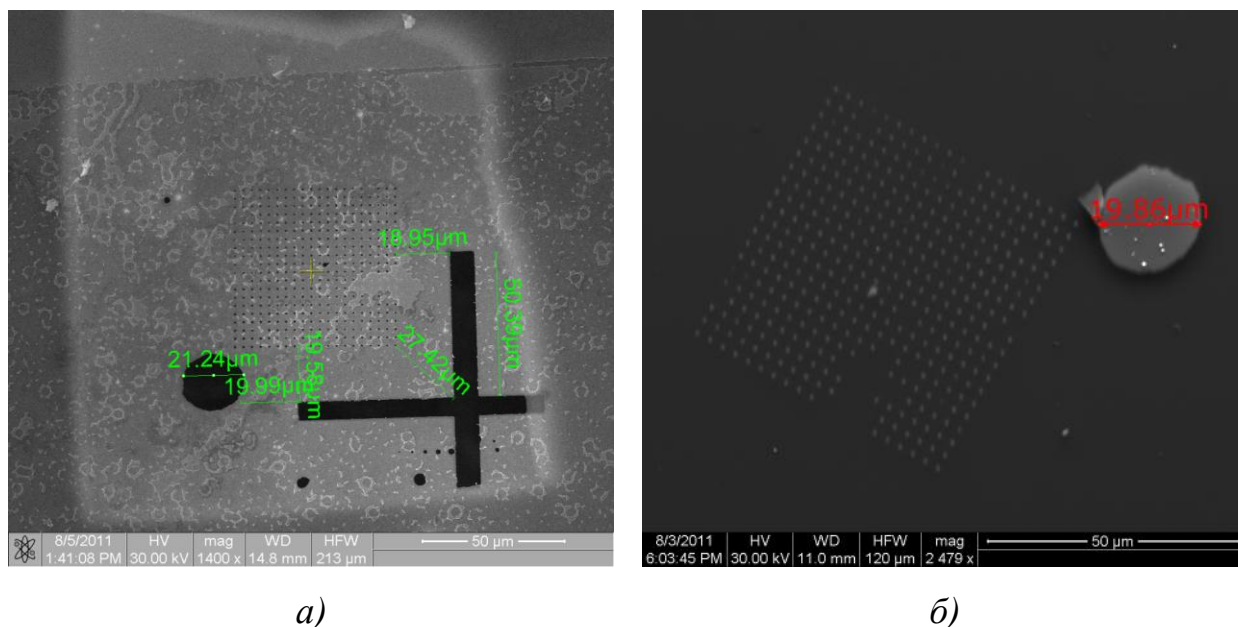


Рис. 65. СЭМ изображения маски для напыления контактов (а) и напыленных через маску на поверхность кремния контактов (б)

Таким образом, на поверхность структуры $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}(100)$ методом электронно-лучевого испарения были нанесены через маску контакты Cr , покрытые слоем золота для предотвращения окисления

поверхности контакта. Суммарная толщина (Au/Cr) составила ≈ 50 нм. АСМ изображение нанесенных контактов приведено на Рис. 66, б).

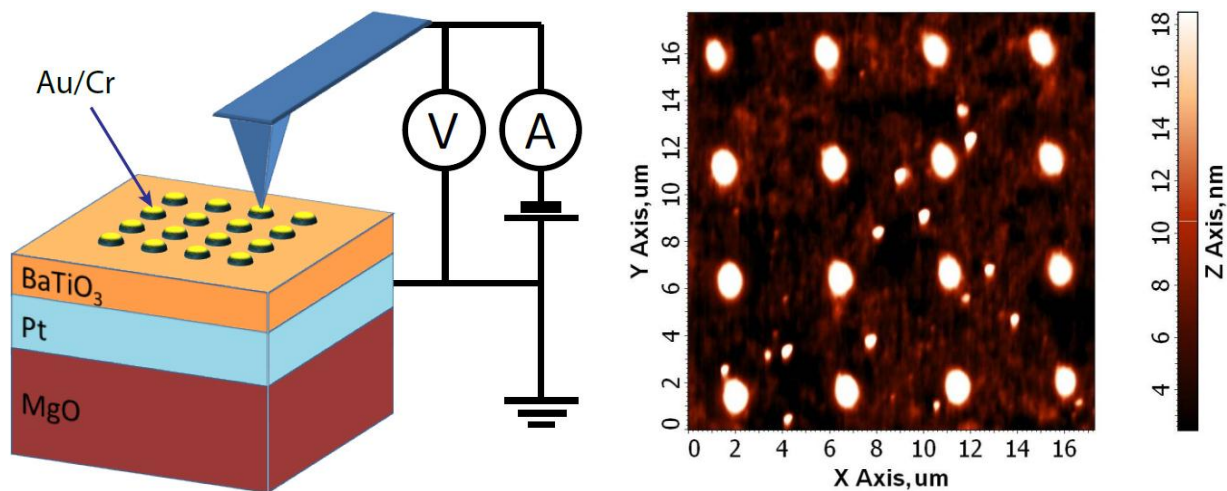


Рис. 66. а) Схема эксперимента для снятия вольт-амперных характеристик;

б) АСМ изображение контактов Au/Cr на поверхности BaTiO₃/Pt/MgO(100)

Зонд АСМ позиционировался на контакт (Рис. 66, а), после чего для проверки СЭ свойств пленки BaTiO₃ под контактом были измерены петли гистерезиса. Как видно на Рис. 67, пленка BaTiO₃ толщиной 3 нм в конденсаторе Cr/BaTiO₃/Pt демонстрирует стабильные СЭ свойства: переключение поляризации на 180° происходит при коэрцитивных напряжениях ± 0.2 В.

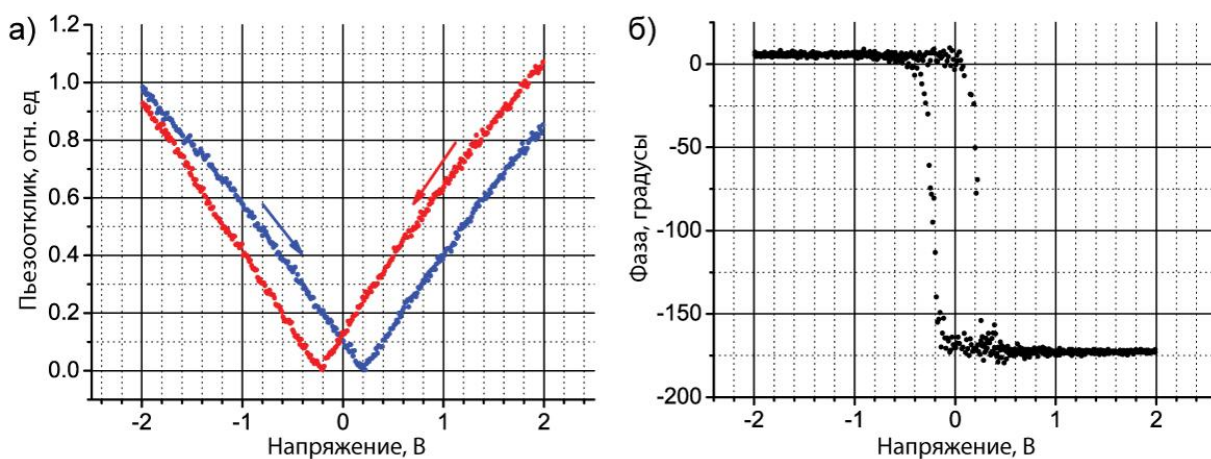


Рис. 67. Амплитудные (а) и фазовые (б) петли гистерезиса, снятые со структуры Cr/BaTiO₃(3 нм)/Pt

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) приведены на Рис. 68, а. Переключение пленки BaTiO₃ под контактом Cr происходило путем

приложения +2.5 В относительно нижнего электрода Pt на кантилевер АСМ для переключения пленки вниз и -2.5 В для переключения вверх. Как видно, при изменении направления электрической поляризации слоя BaTiO₃ происходит изменение туннельного тока через исследуемый СЭТП Cr/BaTiO₃/Pt. Величина туннельного электросопротивления составила $TЭС = R_{ввех}/R_{вниз} \approx 30$. Состояние поляризации, однако, релаксирует со временем, и через ≈ 10 мин. после изменения поляризации пленки BaTiO₃ соотношение составило $R_{ввех}/R_{вниз} \approx 2.5$ (Рис. 68 а). Это можно объяснить частичной переполаризацией пленки BaTiO₃ под контактом, вызванной контактной разностью потенциалов.

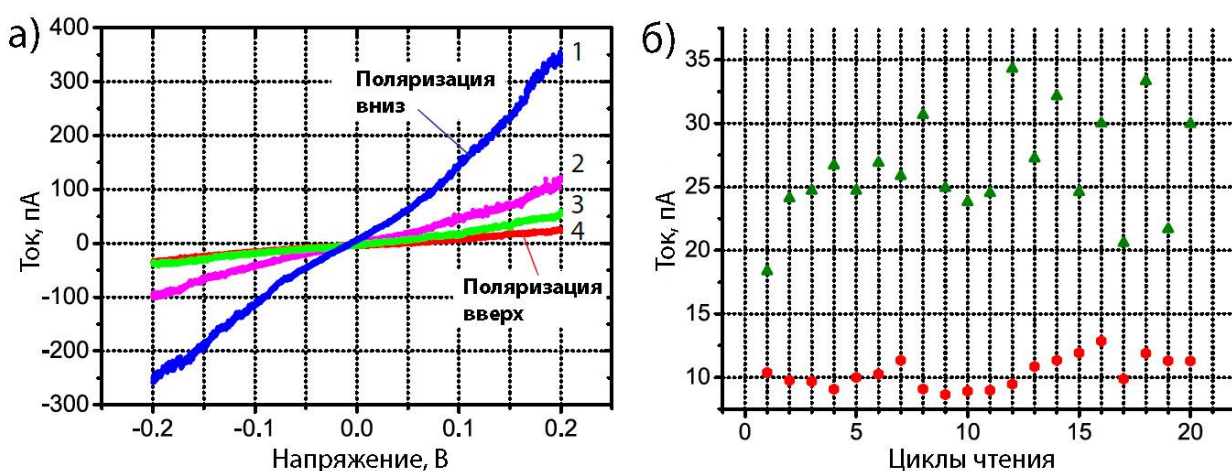


Рис. 68. а) Вольт-амперные характеристики СЭТП Cr/BaTiO₃(3 нм)/Pt, снятые непосредственно после переключения поляризации вниз (кривая 1), через 1 мин. после переключения поляризации вниз (кривая 2), через 10 мин. после переключения поляризации вниз (кривая 3), непосредственно после переключения поляризации вверх (кривая 4); б) Величина туннельного тока при низкоомном (треугольники) и при высокоомном (круги) состояниях при напряжении +0.175 В в зависимости от цикла чтения.

Были проведены также исследования стабильности состояний *on* и *off* в течение нескольких циклов считывания. Для этого один из контактов переключался в низкоомное состояние (состояние *on*, поляризация вниз), после чего проводилось 20 циклов считывания, т.е. измерялось 20 ВАХ. После этого тот же контакт переключался в высокоомное состояние (состояние *off*, поляризация вверх), и также производилось 20 циклов

считывания. На Рис. 68, б показаны значения туннельного тока при напряжении +0.175 В для обоих состояний в течение 20 циклов считывания. Как видно, значения токов незначительно изменяются, однако два состояния принципиально различимы: ток 15 пА можно считать пороговым током, определяющим в каком состоянии находится ячейка. Отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \approx 2.5$ не деградирует в течение нескольких циклов считывания.

Таким образом, была создана туннельная структура Cr/BaTiO₃(3 нм)/Pt в которой экспериментально наблюдался эффект туннельного электросопротивления. Ячейка памяти на основе такой туннельной структуры может быть переключена внешними напряжениями в одно из двух состояний, которые могут быть считаны после определенного времени путем измерения туннельного тока.

4.2.2. Восстановление профиля потенциального барьера Cr/BaTiO₃/Pt. Корреляция электронной структуры с транспортными свойствами.

В Разделе 3.2.3 были описаны эксперименты по исследованию электронной структуры границы раздела BaTiO₃/Pt. Другой поставленной задачей являлось восстановление полного профиля потенциального барьера для структуры Cr/BaTiO₃/Pt, а также изменения барьера при переполаризации.

Для этого необходимо было определить взаимное расположение зон на границе раздела Cr/BaTiO₃, для чего применялась методика, описанная в Разделах 3.1.4 и 3.2.3. Измерения производились методом ВЭРФЭС на трех образцах: 1) объемный образец Cr, поверхность которого была очищена ионным пучком *in situ* непосредственно перед измерением; 2) пленка BaTiO₃, выращенная на легированном монокристалле SrTiO₃; 3) структура Cr/BaTiO₃/Pt/MgO(100). Последний образец представлял собой пленку Cr, толщиной 8 нм, напыленную на поверхность эпитаксиальной структуры BaTiO₃/Pt/MgO(100).

На Рис. 69 показаны ВЭРФЭС спектры, из которых были подсчитаны расстояния между линиями: $(E_{\text{Ti}2p_{3/2}} - \text{VBM})_{\text{BaTiO}_3} = 455.71 \pm 0.05$ эВ, $E_{\text{Cr}2p_{3/2}} - E_F = 574.16 \pm 0.05$ эВ, $(E_{\text{Cr}2p_{3/2}} - E_{\text{Ti}2p_{3/2}}) = 115.49 \pm 0.05$ эВ. Согласно формуле

$$\text{VBO} = (E_{\text{Cr}2p_{3/2}} - E_F)_{\text{Cr}} - (E_{\text{Cr}2p_{3/2}} - E_{\text{Ti}2p_{3/2}})_{\text{Cr/BaTiO}_3} - (E_{\text{Ti}2p_{3/2}} - E_{\text{VB}})_{\text{BaTiO}_3} \quad (33)$$

было подсчитано расстояние от края валентной зоны BaTiO_3 до уровня Ферми Cr (VBO) как $\text{VBO}_{\text{Cr/BTO}} = 2.96 \pm 0.05$ эВ.

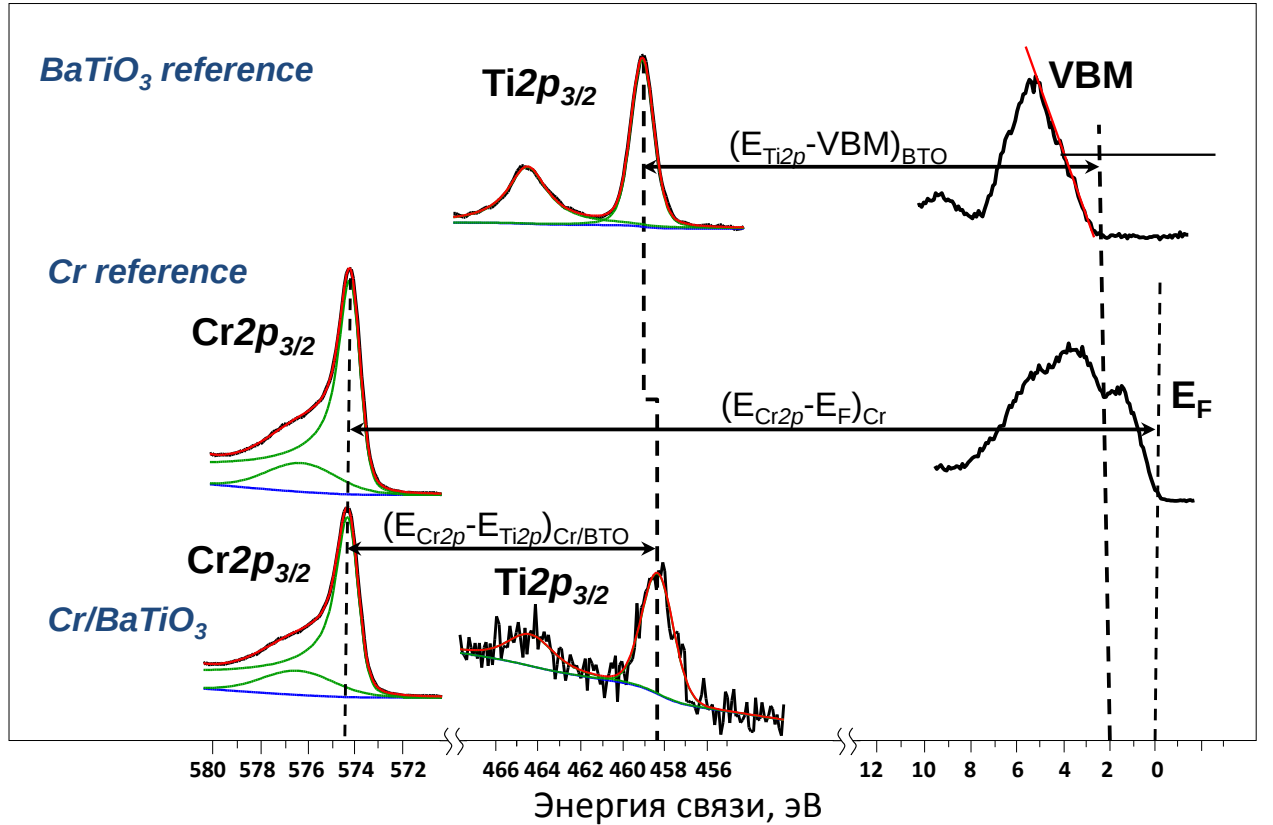


Рис. 69. Спектры ВЭРФЭС пленки BaTiO_3 на SrTiO_3 (сверху), объемного образца Cr (посередине) и структуры $\text{Cr/BaTiO}_3/\text{Pt/MgO}(100)$ (снизу).

Таким образом, имея информацию о взаимном расположении зон на границах раздела Cr/BaTiO_3 и BaTiO_3/Pt , можно восстановить полный профиль потенциального барьера в туннельном переходе $\text{Cr/BaTiO}_3/\text{Pt}$. С учетом того, что ширина запрещенной зоны BaTiO_3 для толщин порядка 3 нм составляет $E_g \approx 4.3$ эВ, как было показано в Разделе 4.1, была воссоздана зонная структура СЭП $\text{Cr/BaTiO}_3(3 \text{ нм})/\text{Pt}$, описанная в предыдущем разделе. Таким образом, высоты потенциальных барьеров, которые

преодолевают электрон при туннелировании через переход Cr/BaTiO₃(3 нм)/Pt составили 1.42 эВ и 1.34 эВ со стороны Pt и Cr электродов соответственно (Рис. 70).

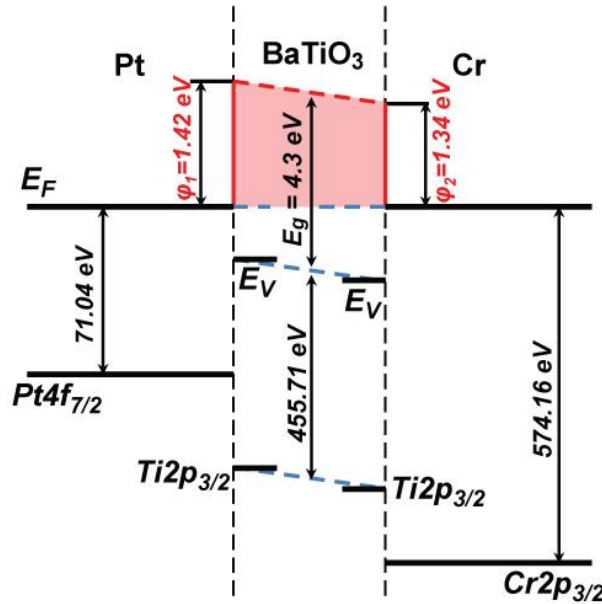


Рис. 70. Восстановленный профиль потенциального барьера Cr/BaTiO₃/Pt

Стоит напомнить, что в Разделе 3.2.2 было показано, что пленка BaTiO₃ на подслое Pt *as grown* находится в состоянии с вектором поляризации, направленным *вниз* (т.е. к платине). Таким образом, профиль потенциального барьера, показанный на Рис. 70, относится к состоянию с поляризацией слоя BaTiO₃, направленной в сторону платины.

Одной из поставленных задач в рамках данной работы являлось воспроизведение изменений профиля потенциального барьера СЭТП Cr/BaTiO₃/Pt при изменении направления поляризации СЭ слоя. Для этого ВАХ, полученные на такой структуре, были фитированы с применением модели туннелирования электрона через трапецеидальный барьер [121,120]:

$$j \cong C \frac{\exp\left\{\alpha(V)\left[\left(\varphi_2 - \frac{eV}{2}\right)^{3/2} - \left(\varphi_1 + \frac{eV}{2}\right)^{3/2}\right]\right\}}{\alpha^2(V)\left[\left(\varphi_2 - \frac{eV}{2}\right)^{1/2} - \left(\varphi_1 + \frac{eV}{2}\right)^{1/2}\right]^2} \times \sinh\left\{\frac{3}{2}\alpha(V)\left[\left(\varphi_2 - \frac{eV}{2}\right)^{1/2} - \left(\varphi_1 + \frac{eV}{2}\right)^{1/2}\right]\frac{eV}{2}\right\} \quad (34)$$

Где $C = -(4em)/(9\pi^2\hbar^3)$ и $\alpha(V) \equiv [4d(2m)^{1/2}]/[3\hbar(\varphi_1 + eV - \varphi_2)]$, e – заряд электрона, m – эффективная масса электрона в туннельном слое, φ_1 и φ_2 – высоты трапецеидального потенциального барьера, d – толщина туннельного слоя.

Площадь Сг контакта для расчета была взята равной 1 мкм^2 , значение эффективной массы было принято равной $m = m_0$, толщина туннельного слоя была принята $d = 3 \text{ нм}$. Экспериментально измеренные параметры потенциального барьера ($\varphi_{Pt} = 1.42 \text{ эВ}$ и $\varphi_{Cr} = 1.34 \text{ эВ}$) были подставлены в данную формулу, после чего экспериментальная ВАХ для состояния с поляризацией *вниз* была фитирована с подбором нормирующего коэффициента как параметра фитирования. Далее при фиксированном нормирующем коэффициенте для противоположного направления поляризации была решена обратная задача: параметры потенциального барьера φ_{Pt} и φ_{Cr} были подобраны таким образом, чтобы теоретически смоделированная ВАХ совпала с экспериментальной.

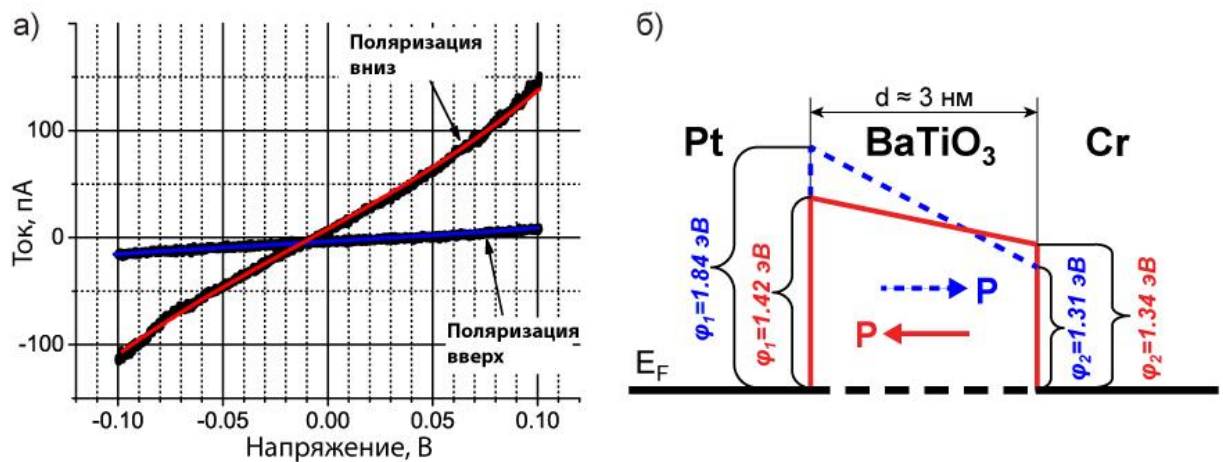


Рис. 71. а) Экспериментальные вольт-амперные характеристики СЭТП Cr/BaTiO₃/Pt для двух противоположных направлений поляризации и теоретические кривые, подсчитанные по формуле (34); б) Параметры трапецеидального барьера для соответствующих направлений поляризации слоя BaTiO₃, использованные при расчете.

На Рис. 71 показаны ВАХ для состояния поляризации пленки BaTiO₃ вверх и вниз, снятые непосредственно после переполаризации, с наложенными теоретическими кривыми ВАХ, подсчитанными по формуле

(34) с использованием параметров барьера, показанными на Рис. 71, б. Параметры барьера составили $\varphi_{Pt} = 1.42$ (1.84) эВ и $\varphi_{Cr} = 1.34$ (1.31) эВ для состояния с поляризацией $BaTiO_3$ направленной к Pt (к Cr).

Таким образом, совместив экспериментальные данные ВЭРФЭС о высотах барьеров на границах раздела $BaTiO_3/Pt$ и $Cr/BaTiO_3$ с экспериментальными ВАХ и, используя модель туннелирования электрона через трапецеидальный барьер, мы восстановили изменения профиля потенциального барьера в СЭТП $Cr/BaTiO_3/Pt$ при переполяризации слоя $BaTiO_3$.

Заключение

В рамках данной работы методом ИЛО были выращены тонкопленочные структуры сегнетоэлектрик/металл на основе сверхтонкого титаната бария и исследованы их структурные, химические, электронные и транспортные свойства. В качестве металлических электродов были использованы Fe, Pt, Cr. Результаты исследований показали, что подобные структуры на основе исследованных в работе материалов представляются перспективными для использования в качестве функциональной среды для хранения цифровой информации и могут быть использованы при создании устройств памяти.

На основе экспериментальных результатов исследований таких структур можно сделать следующие выводы:

1. Разработанная методика роста пленок титаната бария методом ИЛО позволяет получать образцы высокого структурного качества. Впервые получены эпитаксиальные тонкие пленки $BaTiO_3$ на подслое Pt методом ИЛО. Сверхтонкие пленки $BaTiO_3$ толщиной от 3 нм, выращенные на Pt и Fe демонстрируют СЭ свойства;

2. Детально исследована электронная структура границ раздела $BaTiO_3/\text{металл}$ (металл = Pt, Fe, Cr). В том числе впервые были проведены *in*

situ исследования влияния отжига структур BaTiO₃/Pt в кислороде на электронную структуру границы раздела BaTiO₃/Pt. Изменение эффективной работы выхода Pt при отжиге составило $\Delta W_{F_{\text{eff}}} \approx 1.3$ эВ, что вписывается в картину описанных другими авторами результатов полученных на других материалах;

3. Измеренные значения ширины запрещенной зоны для сверхтонких эпитаксиальных пленок BaTiO₃ составили $E_g = 3.4 \div 4.6$ эВ в зависимости от толщины пленки. Впервые для сверхтонких пленок BaTiO₃ двумя различными методиками показана зависимость значения E_g от толщины пленки BaTiO₃ в диапазоне толщин $\sim 2 - 20$ нм;

4. На основе структуры Cr/BaTiO₃(3 нм)/Pt был продемонстрирован эффект зависимости туннельного электросопротивления от направления поляризации СЭ слоя в структуре Cr/BaTiO₃/Pt. Отношение туннельного электросопротивления такой структуры для противоположных направлений поляризации составило $R_1/R_2 \approx 30$. На основе экспериментальных ВАХ и данных об электронной структуре границ раздела Cr/BaTiO₃ и BaTiO₃/Pt, полученных методом ВЭРФЭС, было восстановлено изменение профиля потенциального барьера в структуре Cr/BaTiO₃/Pt при переполяризации слоя BaTiO₃: высоты барьера составили $\varphi_{Pt} = 1.42$ (1.84) эВ и $\varphi_{Cr} = 1.34$ (1.31) эВ для состояния с поляризацией BaTiO₃ направленной к Pt (к Cr).

Список литературы

– А –

(Статьи по теме диссертации)

1. A. Zenkevich, R. Mantovan, M. Fanciulli, M. Minnekaev, Yu.A. Matveyev, Yu.Yu. Lebedinskii, S. Thiess and W. Drube, “Fe/BaTiO₃ interface: band alignment and chemical properties”, *Applied Physics Letters*, Vol. 99, 2011. 182905
2. А.С. Батурин, К.В. Булах, А.В. Зенкевич, М.Н. Миннекаев, А.А. Чуприк, «Исследование методами атомно-силовой микроскопии сегнетоэлектрических свойств пленок BaTiO₃, выращенных на подслое железа», *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. Т. 9, 2012. С. 30-34
3. A. Zenkevich, M. Minnekaev, Yu. Lebedinskii, K. Bulakh, A. Chouprik, A. Baturin, R. Mantovan, M. Fanciulli, and O. Uvarov, “Pulsed laser deposition of ultrathin BaTiO₃/Fe bi-layers: structural characterization and piezoelectric response”, *Thin Solid Films*, Vol. 520, 2012. pp. 4586-4589
4. M. Minnekaev, K. Bulakh, A. Chouprik, W. Drube, P. Ershov, Yu. Lebedinskii, K. Maksimova, A. Zenkevich, “Structural, ferroelectric, electronic and transport properties of BaTiO₃/Pt heterostructures grown on MgO(001)”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 109, 2013. pp. 227-231
5. A. Zenkevich, M. Minnekaev, Yu. A. Matveyev, Yu. Yu. Lebedinskii, K. Bulakh, A. Chouprik, A. Baturin, S. Thiess and W. Drube, “Electronic band alignment and electron transport in Cr/BaTiO₃/Pt ferroelectric tunnel junctions”, *Applied Physics Letters*, Vol. 102, 2013. 062907
6. R. Gaynutdinov, M. Minnekaev, S. Mitko, A. Tolstikhina, A. Zenkevich, S. Ducharme, V. Fridkin, “Polarization switching kinetics in ultrathin ferroelectric barium titanate film”, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 424, 2013. pp. 8-12

7. М.Н. Миннекаев, В.Н. Неволин, Ю.Ю. Лебединский, А.Г. Витухновский, «Исследование электронных свойств сверхтонких пленок BaTiO_3 , полученных методом импульсного лазерного осаждения», *Перспективные материалы*, Том 8, стр. 29-33

– В –

1. Valasek J., "Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt," *Physical Review*, Vol. 15, 1920. P. 537.
2. King T.G., Preston M.E., Murphy B.J.M., and Cannell D.S., "Piezoelectric ceramic actuators: A review of machinery application," *Precision Engineering*, Vol. 12, No. 3, 1990. pp. 131-136.
3. Sashida T., Kenjo T. An Introduction to Ultrasonic Motor. Oxford: Clarendon Press, 1993.
4. Baumert J.C., Gunter P., and Melchior H., "High efficiency second-harmonic generation in KNbO_3 crystals," *Optic Communications*, Vol. 3, No. 48, 1983. pp. 215-220.
5. Narazaki A., Tanaka K., and Hirao K., "Optical second-order nonlinearity of transparent glass-ceramics containing BaTiO_3 precipitated via surface crystallization," *Journal of Material Research*, Vol. 14, No. 9, 1999. pp. 3640-3646.
6. Rao J., D. P., and Krichevsky V., "Voltage-controlled ferroelectric lens phased arrays," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Vol. 47, No. 3, 1999. pp. 458-468.
7. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev K.F., Venkatesh J., and Setter N., "Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications," *Journal of Electroceramics*, Vol. 11, No. 1-2, 2003. pp. 5-66.
8. Scott J.F., Araujo C.A.P.D., "Ferroelectric Memories," *Science*, Vol. 246, 1989. pp. 1400-1405.

9. Ishiwara H., Okuyama M. *Ferroelectric Random Access Memories // Topics in Applied Physics*. 2004. Vol. 93.
10. Scott J.F. *Ferroelectric Memories*. Springer Series in Advanced Microelectronics ed. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
11. Tsymbal E.Y., Kohlstedt H., "Tunneling Across a Ferroelectric," *Science*, Vol. 313, 2006. pp. 181-183.
12. Zhuravlev M.Y., Sabirianov R.F., Jaswal S.S., and Tsymbal E.Y., "Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions," *Physical Review Letters*, Vol. 94, 2005. pp. 246802-1 - 246802-4.
13. Esaki L., Laibowitz R.B., and Stiles P.J., *IBM Technical Disclosure Bulletin*, Vol. 13, 1971. P. 2161.
14. Kohlstedt H., Pertsev N.A., Rodríguez Contreras J., and Waser R., "Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions," *Physical Review B*, Vol. 72, 2005. pp. 125341-1 - 125341-10.
15. Junquera J., Ghosez P., "Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films," *Nature*, Vol. 422, 2003. pp. 506-509.
16. Rodríguez Contreras J., Kohlstedt H., Poppe U., Waser R., Buchal C., and Pertsev N.A., "Resistive switching in metal–ferroelectric–metal junctions," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 22, 2003. pp. 4595 - 4597.
17. Gruverman A., Wu D., Lu H., Wang Y., Jang H.W., Folkman C.M., Zhuravlev M.Y., Felker D., Rzechowski M., Eom C.B., and Tsymbal E.Y., "Tunneling Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale," *Nano Letters*, Vol. 9, No. 10, 2009. pp. 3539-3543.
18. Garcia V., Fusil S., Bouzehouane K., Enouz-Vedrenne S., Mathur N.D., Barthélémy A., and Bibes M., "Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states," *Nature*, Vol. 460, 2009. pp. 81-84.
19. Pantel D., Lu H., Goetze S., Werner P., Jik Kim D., Gruverman A., Hesse D., and Alexe M., "Tunnel electroresistance in junctions with ultrathin

- ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ barriers," *Applied Physics Letters*, Vol. 100, 2012. pp. 232902-1 - 232902-4.
20. Gao X.S., Liu J.M., Au K., and Dai J.Y., "Nanoscale ferroelectric tunnel junctions based on ultrathin BaTiO_3 film and Ag nanoelectrodes," *Applied Physics Letters*, Vol. 101, 2012. pp. 142905-1 - 142905-5.
 21. Chanthbouala A., Crassous A., Garcia V., Bouzehouane K., Fusil S., Moya X., Allibe J., Dlubak B., Grollier J., Xavier S., et al., "Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions," *Nature Nanotechnology*, Vol. 7, 2012. pp. 101-104.
 22. Yin Y.W., Burton J.D., Kim Y.M., Borisevich A.Y., Pennycook S.J., Yang S.M., Noh T.W., Gruverman A., Li X.G., Tsymbal E.Y., and Li Q., "Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface," *Nature Materials*, Vol. 12, 2013. pp. 397 - 402.
 23. Stengel M., Vanderbilt D., and Spaldin N., "Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces," *Nature Materials*, Vol. 8, 2009. pp. 392-397.
 24. Farle M., Baberschke K., and Stetter U., "Thickness-dependent Curie temperature of $\text{Gd}(0001)/\text{W}(110)$ and its dependence on the growth conditions," *Physical Review B*, Vol. 47, No. 17, 1993. pp. 11571-11574.
 25. Zhang R., Willis R., "Thickness-Dependent Curie Temperatures of Ultrathin Magnetic Films: Effect of the Range of Spin-Spin Interactions," *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 12, 2001. pp. 2665-2668.
 26. Ingvarsson S., Xiao G., Parkin S.S.P., and Gallagher W.J., "Thickness-dependent magnetic properties of $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ and $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Co}_{20}$ thin films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 251, 2002. pp. 202-206.
 27. Bean C.P., Livingston J.D., "Superparamagnetism," *Journal of Applied Physics*, Vol. 30, No. 4, 1959. pp. 120-129.

28. Marquardt P., Gleiter H., "Ferroelectric Phase Transition in Microcrystals," *Physical Review Letters*, Vol. 48, No. 20, 1982. pp. 1423-1426.
29. Ishikawa K., Kazutoshi Y., and Okada N., "Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO₃ ultrafine particles," *Physical Review B*, Vol. 37, No. 10, 1988. pp. 5852-5855.
30. Zhong W.L., Jiang B., Zhang P.L., Ma J.M., Cheng H.M., Yang Z.H., and Li L.X., "Phase transition in PbTiO₃ ultrafine particles of different sizes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 5, 1993. pp. 2619-2624.
31. Kanata T., Yoshikawa T., and Kubota K., "Grain-size effect on dielectric phase transition of BaTiO₃ ceramics," *Solid State Communications*, Vol. 62, No. 11, 1987. pp. 765-767.
32. Uchino K., Sadanaga E., and Hirose T., "Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, No. 8, 1989. pp. 1555-1558.
33. Zhong W.L., Wang Y.G., and Qu B.D., "Phenomenological study of the size effect on phase transition in ferroelectric particles," *Physical Review B*, Vol. 50, No. 2, 1994. pp. 698-703.
34. Maruyama T., Saitoh M., Sakai I., Hidaka T., Yano Y., and Noguchi T., "Growth and characterization of 10-nm-thick c-axis oriented epitaxial PbZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, No. 24, 1998. pp. 3524-3526.
35. Tybel T., Ahn C.H., and Triscone J.M., "Ferroelectricity in thin perovskite films," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No. 6, 1999. pp. 856-858.
36. Streiffer S.K., Eastman J.A., Fong D.D., Thompson C., A. M., Ramana Murty M.V., Auciello O., Bai G.R., and Stephenson G.B., "Observation of Nanoscale 180 Stripe Domains in Ferroelectric PbTiO₃ Thin Films," *Physical Review Letters*, Vol. 89, No. 6, 2002. P. 067601.
37. Fong D.D., Stephenson G.B., Streiffer S.K., Eastman J.A., Auciello O., Fuoss

- P.H., and Thompson C., "Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films," *Science*, Vol. 304, 2004. pp. 1650-1653.
38. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., and Zlatkin A., "Two-dimensional ferroelectric films," *Nature*, Vol. 391, 1998. pp. 874-877.
 39. Palto S., Blinov L., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., and Yudin S., "Ferroelectric Langmuir-Blodgett films," *Ferroelectric Letters*, Vol. 19, 1995. pp. 65-68.
 40. Wang B., Woo C.H., "Curie temperature and critical thickness of ferroelectric thin films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, 2005. P. 084109.
 41. Ghoses P., Rabe K.M., "Microscopic model of ferroelectricity in stress-free PbTiO₃ ultrathin films," *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 19, 2000. pp. 2767-2769.
 42. Meyer B., Vanderbilt D., "Ab initio study of BaTiO₃ and PbTiO₃ surfaces in external electric fields," *Physical Review B*, Vol. 63, 2001. P. 205426.
 43. Ederer C., Spaldin N., "Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics," *Physical Review Letters*, Vol. 95, 2005. P. 257601.
 44. Choi K.J., Biegalski M., Li Y.L., Sharan A., Schubert J., Uecker R., Reiche P., Chen Y.B., Pan X.Q., Gopalan V., et al., "Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films," *Science*, Vol. 306, 2004. pp. 1005-1009.
 45. Lee H.N., Christen H.M., and Chisholm M.F., "Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices," *Nature*, Vol. 433, 2005. pp. 395-399.
 46. Rabe K., "Theoretical investigations of epitaxial strain effects in ferroelectric oxide thin films and superlattices," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 9, 2005. pp. 122-127.
 47. Pertsev N.A., Zembilgotov A.G., and Tagantsev A.K., "Effect of mechanical

- boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films," *Physical Review Letters*, Vol. 80, 1988. P. 1988.
48. Janovec V., "On the theory of the coercive field of single domain crystals of BaTiO₃," *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. 7, 1962. P. 2027.
 49. Kay H.F., Dunn J.W., "Thickness dependence of nucleation field of thirglycine sulphate," *Philosophy Magazine*, Vol. 7, 1962. P. 2027.
 50. Chan H.K., Lam C.H., and Shin F.G., "Time-dependent space -charge-limited conduction as a possible origin of the polarization offsets observed in compositionally graded ferroelectric films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, 2004. P. 2665.
 51. Pertsev N.A., Rodriguez Contreras J., Kukhar V.G., Hermanns B., Kohlstedt H., and Waser R., "Coercive field of ultrathin Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48}O₃) epitaxial films," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, 2003. P. 3356.
 52. Kanzig W., "Space charge layer near the surface of a ferroelctric," *Physical Review*, Vol. 98, 1955. P. 549.
 53. Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 348 с.
 54. Tagantsev A.K., Landivar M., Colla E., and Setter N., "Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters," *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, 1995. P. 2623.
 55. Wang R.V., Fong D.D., Highland M.J., Fuoss P.H., Thompson C., Kolpak A.M., Eastman J.A., Streiffer S.K., Rappe A.M., and Stephenson G.B., "Reversible Chemical Switching of a Ferroelectring Film," *Physical Review Letters*, Vol. 102, 2009. pp. 047601-1 - 047601-4.
 56. Highland M.J., Fister T.T., Richard M.I., Fong D.D., Fuoss P.H., Thompson C., Eastman J.A., Streiffer S.K., and Stephenson G.B., "Polarization Switching without Domain Formation at the Intrinsic Coercive Field in Ultrathin Ferroelectric PbTiO₃," *Physical Review Letters*, Vol. 105, 2010. pp.

167601-1 - 167601-4.

57. Dawber M., Chandra P., Littlewood P.B., and Scott J.F., "Depolarization correction to the coercive field in thin-film ferroelectrics," *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, 2003. pp. L3933-L398.
58. Lottermoser T., Lonkal T., Amann U., Hohlwein D., Ihringer J., and Fiebig M., "Magnetic phase control by an electric field," *Nature*, Vol. 430, 2004. pp. 541-544.
59. Garcia V., Bibes M., Bocher L., Valencia S., Kronast F., Crassous A., Moya X., Enouz-Vedrenne S., Gloter A., Imhoff D., et al., "Ferroelectric Control of Spin Polarization," *Science*, Vol. 327, 2010. pp. 1106-1110.
60. Duan C.G., Jaswal S.S., and Tsymbal E.Y., "Predicted Magnetoelectric Effect in Fe/BaTiO₃ Multilayers: Ferroelectric Control of Magnetism," *Physical Review Letters*, Vol. 97, 2006. P. 047201.
61. Lukashev P.V., Burton J.D., Jaswal S.S., and Tsymbal E.Y., "Ferroelectric control of the magnetocrystalline anisotropy of the Fe/BaTiO₃.001/ interface," *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 24, 2012. pp. 226003-1 - 226003-6.
62. Sahoo S., Polisetty S., Duan C.G., Jaswal S.S., Tsymbal E.Y., and Binek C., "Ferroelectric control of magnetism in BaTiO₃/Fe heterostructures via interface strain coupling," *Physical Review B*, Vol. 76, 2007. P. 092108.
63. Venkataiah G., Shirahata Y., Itoh M., and Taniyama T., "Manipulation of magnetic coercivity of Fe films in Fe/BaTiO₃ heterostructure by electric field," *Applied Physics Letters*, Vol. 99, 2011. P. 102506.
64. Valencia S., Crassous A., Bocher L., Garcia V., Moya X., Cherifi R.O., Deranlot C., Bouzehouane K., Fusil S., Zobel A., et al., "Interface-induced room temperature multiferroicity in BaTiO₃," *Nature Materials*, Vol. 10, 2011. pp. 753-758.
65. Eason R. Pulsed laser deposition of thin films. New Jersey: Wiley, 2007.

66. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. New York: Wiley, 1994.
67. Hidaka T., Maruyama T., Saitoh M., Mikoshiba N., Shimizu M., Shiosaki T., Wills L.A., Hiskes R., Dicarolis S.A., and Amano J., "Formation and observation of 50 nm polarized domains in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin film using scanning probe microscope," *Applied Physics Letters*, Vol. 68, 1996. pp. 2358-2359.
68. Gruverman A., Auciello O., and Tokumoto H., "Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films," *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 14, 1996. pp. 602-305.
69. Gruverman A., Auciello O., and Tokumoto H., "Imaging and control of domain structures in ferroelectric thin films via scanning force microscopy," *Annual Review of Materials Science*, Vol. 28, 1998. pp. 101-123.
70. Christman J.A., Woolcott R.R., Kingon J.I., and Nemanich R.J., "Piezoelectric measurements with atomic force microscopy," *Applied Physics Letters*, Vol. 73, No. 26, 1998. pp. 3851-3853.
71. Hong. S., Colla E.L., Kim E., Taylor D.V., Tagantsev A.K., Murali P., No K., and Setter N., "High resolution study of domain nucleation and growth during polarization switching in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin film capacitors," *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 1, 1999. pp. 607-613.
72. Eng L.M., Guntherodt H.J., Rosenman G., Skliar A., Oron M., Katz M., and Eger D., "Nondestructive imaging and characterization of ferroelectric domains in periodically poled crystals," *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 11, 1998. pp. 5973-5977.
73. Eng L.M., Guntherodt H.J., Schneider G.A., Kopke U., and Munoz Saldana J., "Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium–titanate ceramics," *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 2, 1999. pp. 233-235.

74. Jesse S., Baddorf A.P., and Kalinin S.V., "Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy," *Nanotechnology*, Vol. 17, 2006. pp. 1615-1628.
75. Geiger H..M.E., "On a Diffuse Reflection of the α -Particles," *Proceedings of the Royal Society A*, Vol. 82, 1909. pp. 495-500.
76. Rutherford E., "The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom," *Philosophical Magazine*, Vol. 21, 1911. pp. 669-688.
77. Горшков О.Н., Михайлов А.Н., and Васильев В.К. Применение методов резерфордского обратного рассеяния ионов и ионно-индуцированного рентгеновского излучения для анализа элементного состава и структурного совершенства твердых тел. Нижний Новгород. 2007.
78. Robinson M.T., Oen O.S., "The channeling of energetic atoms in crystal lattices," *Applied Physics Letters*, Vol. 2, No. 2, 1963. pp. 30-32.
79. Lindhard J., "Influence of Crystal Lattice on Motion of Energetic Charged Particles," *Mat.-Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, Vol. 34, No. 14, 1965.
80. Powell C.J., Jablonski A. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Version 1.2, SRD 71. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2010.
81. Scofield J., "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1485 eV," *Journal of Electron Spectroscopy*, Vol. 8, 1976. pp. 129-137.
82. Siegbahn K. ESCA applied to free molecules. North-Holland Pub. Co., 1970.
83. Matveyev Y., Zenkevich A., Lebedinskii Y., Thiess S., and Drube W., "Effect of biasing at elevated temperature on the electronic structure of Pt/HfO₂/Si stacks," *Microelectronic Engineering*, Vol. 88, 2011. pp. 1353-1356.
84. Bethe H.A., Salpeter E.E. Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms. Berlin: Springer, 1957.
85. Weyer G. Applications of Parallel-Plate Avalanche Counters in Mössbauer Spectroscopy. Vol 10. // In: Mössbauer Effect Methodology. New York:

Plenum, 1976. P. 301.

86. Belozerski G. Mossbauer Effect and Studies of Surface Layers. New York: Elsevier, 1993.
87. Hillier J., Baker R.F., "Microanalysis by Means of Electrons," *Journal of Applied Physics*, Vol. 15, 1944. pp. 663-675.
88. Оура К., Лившиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. Москва: Наука, 2006.
89. Ritchie R.H., "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films," *Physical Review*, Vol. 106, No. 5, 1957. pp. 874-881.
90. Yubero F., Sanz J.M., Ramskov B., and Tougaard S., "Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra: Angular dependence," *Physical Review B*, Vol. 53, No. 15, 1996. pp. 9719-9727.
91. Ding. Z.J., Shimizu R., "Monte Carlo simulation study of reflection-electron-energy-loss-spectroscopy spectrum," *Physical Review B*, Vol. 61, No. 20, 2000. pp. 14128-14135.
92. Tung C.J., Chen Y.F., Kwei C.M., and Chou T.L., "Differential cross sections for plasmon excitations and reflected electron-energy-loss spectra," *Physical Review B*, Vol. 49, No. 23, 1994. pp. 16684-16693.
93. Park J., Heo S., Chung J.G., Kim H., Lee H., Kim K., and Park G.S., "Bandgap measurement of thin dielectric films using monochromated STEM-EELS," *Ultramicroscopy*, Vol. 109, No. 9, 2009. pp. 1183-1188.
94. Powell C.J., Swan J.B., "Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Magnesium," *Physical Review*, Vol. 116, No. 1, 1959. pp. 81-83.
95. Kwei G.H., Lawson A.C., B.S.J.L., and Cheong S.W., "Structure of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate," *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97, 1993. pp. 2368-2377.
96. Fechner M., Maznichenko I.V., O.S., Ernst A., Henk J., Bruno P., and Mertig I., "Magnetic phase transition in two-phase multiferroics predicted from first

- principles," *Physical Review B*, Vol. 78, 2008. pp. 212406-1 - 212406-4.
97. Veleev J.P., Duan C.G., Belashchenko K.D., Jaswal S.S., and Tsymbal E.Y., "Effect of ferroelectricity and magnetism on electron and spin transport in Fe/BaTiO₃/Fe multiferroic tunnel junctions," *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, 2008. pp. 07A701-1 - 07A701-3.
 98. Lee J., Sai N., Niu Q., and Demkov A., "Interfacial magnetoelectric coupling in tricomponent superlattices," *Physical Review B*, Vol. 81, 2010. pp. 144425-1 - 144425-5.
 99. Fecher M., Ostanin S., and Mertig I., "Effect of oxidation of the ultrathin Fe electrode material on the strength of magnetoelectric coupling in composite multiferroics," *Physical Review B*, Vol. 80, 2009. pp. 094405-1 - 094405-8.
 100. Fechner M., Maznichenko I.V., O.S., Ernst A., Henk J., and Mertig I., "Ab initio study of magnetoelectricity in composite multiferroics," *Physica Status Solidi B*, Vol. 247, No. 7, 2010. pp. 1600-1607.
 101. Bocher L., Gloter A., Crassous A., Garcia V., March K.L.Z.A., Valencia S., Enouz-Vedrenne S., Moya X., Marthur N.D., Deranlot C., et al., "Atomic and Electronic Structure of the BaTiO₃/Fe interface in Multiferroic Tunnel Junctions," *Nano Letters*, Vol. 12, 2012. pp. 376-382.
 102. Pessa V.M., "Influence of many-body effects and intra-atomic exchange interactions on the shape of x-ray emission and photoemission lines of 3d metals," *Physical Review B*, Vol. 15, No. 2, 1977. pp. 1223-1226.
 103. Doniach S., Sunjic M., "Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 3, 1970. pp. 285-291.
 104. Brivio S., Petti D., Bertacco R., and Cezar J.C., "Electric field control of magnetic anisotropies and magnetic coercivity in Fe/BaTiO₃(001) heterostructures," *Applied Physics Letters*, Vol. 98, 2011. pp. 092505-1 - 092505-3.

105. Brivio S., Rinaldi C., Petti D., Bertacco R., and Sanchez F., "Epitaxial growth of Fe/BaTiO₃ heterostructures," *Thin Solid Films*, Vol. 519, 2011. pp. 5804-5807.
106. Duan C.G., Velez J.P., Sabirianov R.F., Mei W.N., Jaswal S.S., and Tsymbal E.Y., "Tailoring magnetic anisotropy at the ferromagnetic/ferroelectric interface," *Applied Physics Letters*, Vol. 98, 2008. pp. 122905-1 - 122905-3.
107. Kraut E.A., Grant R.W., Waldrop J.R., and Kowalczyk S.P., "Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials," *Physical Review Letters*, Vol. 44, 1980. pp. 1620 - 1623.
108. Lu H., George T.A., Wang Y., Ketsman I., Burton J.D., Bark C.W., Ryu S., Kim D.J., Wang J., Binek C., et al., "Electric modulation of magnetization at the BaTiO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ interfaces," *Applied Physics Letters*, Vol. 100, 2012. pp. 232904-1 - 232904-5.
109. Shieh J., Shu Y.C., Yeh J.H., and Yen J.H. Large strain actuation in barium titanate single crystals under stress and electric field // Материалы конференции 5th Australasian Congress on Applied Mechanics. Brisbane, Australia. 2007.
110. Glogar P., Janove V., "On the dependence of the coercive field of BaTiO₃ single crystals on their thickness," *Czechoslovak Journal of Physics B*, Vol. 13, 1963. pp. 261-265.
111. Dawber M., Rabe K.M., and Scott J.F., "Physics of thin-film ferroelectric oxides," *Reviews of Modern Physics*, Vol. 77, 2005. P. 1096.
112. Dawber M., Scott J.F., "Calculation Shottky barrier height of platinum/lead zirconate titanate interface," *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 38, 2001. pp. 161 - 169.
113. Yoneda Y., Sakaue K., and Terauchi J., "The phase transition of BaTiO₃ thin film on Pt/MgO substrate," *Journal of physics: Condensed Matter*, Vol. 12,

2000. pp. 8523-8529.

114. Shimizu T., Suwama D., Taniguchi H., Taniyama T., and Itoh M.,
"Comparative study of phase transitions in BaTiO₃ thin films grown on (001)-
and (110)-oriented SrTiO₃ substrate," *Journal of Physics: Condensed Matter*,
Vol. 25, 2013. P. 132001.
115. Marssi M.E., Marrec F.L., Lukyanchuk I.A., and Karkut M.G., "Ferroelectric
transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and x-
ray diffraction study," *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, 2003. P. 3307.
116. Suzuki K., Kijima K., "Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles
Prepared by RF-plasma Chemical Vapor Deposition," *Japanese Journal of
Applied Physics*, Vol. 44, 2005. pp. 2081-2082.
117. Guo H., Liu L., Chen Z., Ding S., Lu H., Jin, R.J., Zhou Y., and Cheng B.,
"Structural and optical properties of BaTiO₃ ultrathin films," *Europhysics
Letters*, Vol. 73, No. 1, 2006. pp. 110-115.
118. Vayunandana Reddy Y.K., Mergel D., Reuter S., and Buck V., "Structural
and optical properties of BaTiO₃ thin films prepared by radio-frequency
magnetron sputtering at various substrate temperatures," *Journal of Physics
D: Applied Physics*, Vol. 39, 2006. pp. 1161-1168.
119. Wemple S.H., "Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in
BaTiO₃," *Physical Review B*, Vol. 2, 1970. pp. 2679–2689.
120. Gruverman A., Wu D., Lu H., Jang H.W., Folkman C.M., Zhuravlev M.Y.,
Felker D., Rzechowski M., Eom C.B., and Tsymbal E.Y., "Tunneling
Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale,"
Nano Letters, 9, 2009. pp. 3537-3543.
121. Brinkman W.F., Dynes R.C., and Rowell J.M., "Tunneling Conductance of
Asymmetrical Barriers," *Journal of Applied Physics*, Vol. 41, 1970. pp. 1915-
1921.
122. Glass A.M., Nassau K., and Shiever J.W., "Evolution of ferroelectricity in

- ultrafine-grained $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ crystallized from the glass," *Journal of Applied Physics*, Vol. 48, No. 12, 1977. pp. 5213-5216.
123. Eerenstein W., Mathur N.D., and Scott J.F., "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, Vol. 442, 2006. pp. 759-765.
 124. Merz W.J., "Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO_3 Single Crystals," *Physical Review*, Vol. 95, No. 3, 1954. pp. 690-698.
 125. Ishibashi Y., Takagi Y., "Note on Ferroelectric Domain Switching," *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 31, 1971. pp. 506-510.
 126. Tagantsev A.K., Cross L.E., and Fousek J. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. New York: Springer, 2010.
 127. Avrami M., "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 8, No. 2, 1940. pp. 212-224.
 128. Sawyer C.B., Tower C.H., "Rochelle Salt as a Dielectric," *Physical Review*, Vol. 35, 1930. pp. 269-273.
 129. Ландау Л.Д., Халатников И.М., *Доклады Академии Наук СССР*, Т. 96, 1954. С. 469-472.
 130. Ducharme S., Fridkin V.M., Bune A.V., Palto S.P., Blinov L.M., Petukhova N.N., and Yudin S.G., "Intrinsic Ferroelectric Coercive Field," *Physical Review Letters*, Vol. 84, 2000. pp. 175-178.
 131. Fridkin V.M., Ducharme S., "General features of the intrinsic ferroelectric coercive field," *Physics of the Solid State*, Vol. 43, No. 7, 2001. pp. 1320-1324.
 132. Gerra G., Tagantsev A.K., and Setter N., "Surface-Stimulated Nucleation of Reverse Domains in Ferroelectrics," *Physical Review Letters*, Vol. 94, No. 10, 2005. pp. 107602-1 - 107602-4.
 133. Ross IM, No. 2,791,760, 1957.

